

# ОПТИЧНІ ПРИЛАДИ ГАЗОВОГО АНАЛІЗУ ДЛЯ КОНТРОЛЮ ЗАБРУДНЕННЯ АТМОСФЕРНОГО ПОВІТРЯ (ОГЛЯД)

**В.Р. Козубовський**

Науково-дослідний інститут засобів аналітичної техніки  
Ужгородського національного університету  
88000, Ужгород, вул. Мукачівська, 25

У статті розроблена класифікація оптичних приладів газового аналізу, описані різні типи газоаналізаторів; визначені основні тенденції розвитку абсорбційних приладів; зазначені науково-технічні проблеми, пов'язані із забрудненням атмосферного повітря викидами автотранспорту, теплових електростанцій, промисловими підприємствами; розглянуті проблеми метрологічного забезпечення приладів газового аналізу.

Оптичні прилади газового аналізу виникли відносно недавно (на початку нашого століття) у зв'язку з бурхливим розвитком промисловості й необхідністю автоматичного контролю газових компонентів у технологічних процесах, а також забруднення атмосферного повітря. До цього часу застосовувалися різні хімічні методи визначення концентрації газових компонентів в атмосферному повітря. Однак ці методи були трудомісткі, вимагали високої кваліфікації обслуговуючого персоналу, не дозволяли вести безперервний контроль, мали значну похибку виміру. У наш час з'явилася ціла гама приладів газового аналізу, заснованих на різних хімічних, фізико-хімічних і фізичних методах аналізу. Однак, оптичні прилади, оптичні методи аналізу завжди були й у наш час є найбільш точними й надійними, що характеризуються великою вірогідністю отриманих результатів вимірів.

## 1. КЛАСИФІКАЦІЯ ОПТИЧНИХ ПРИЛАДІВ ГАЗОВОГО АНАЛІЗУ, ОСНОВНИХ ТЕНДЕНЦІЙ ЇХНЬОГО РОЗВИТКУ

Зробимо спробу класифікації оптичних приладів газового аналізу, приділивши основну увагу абсорбційним газоаналізаторам (тому що ці прилади

найпоширеніші), на основі наступних ознак:

- тип взаємодії випромінювання з речовиною (визначає клас приладів);
- спосіб виділення спектрального діапазону (визначає вид, групу приладів);
- спосіб виділення корисного сигналу (визначає тип приладів).

Отримана в такий спосіб класифікаційна схема наведена на рис. 1.

У ній класи приладів виділені трьома суцільними лініями, види - двома, групи - однією суцільний і штриховою, типи - однією суцільною лінією.

Зупинимося коротко на її описі й описі типів приладів, наведених у цій схемі.

Необхідно відзначити, що запропонована автором класифікаційна схема не претендує на повноту, а дає лише представлення про напрямки розвитку оптичного газового аналізу.

Існує три фізичних явища, використовуваних найбільше часто в оптичних приладах газового аналізу - абсорбція, флуоресценція й комбінаційне розсіювання світла, які утворюють відповідні класи приладів. Розглянемо їхню сутність.

При розсіюванні світла молекулами в спектрі розсіяного випромінювання крім релєївської лінії (розсіювання без зміни частоти) і широкополосного спектра флуоресценції з'являються дуже вузькі лінії, частота яких є комбінацією частоти падаючого світла й частот власних

нормальних коливань молекули. Таке розсіювання світла називається комбінаційним (КРС). Положення ліній КРС у спектрі індивідуально для кожної молекули й визначається набором частот її нормальних коливань. Тому на відміну від абсорбційного й флуоресцентного методів, де смуги поглинання або флуоресценції часто перекриваються, лінії КРС різних газових компонентів досить чітко розділені. Це властивість КРС забезпечує дуже важливу перевагу методу - можливості якісного й кількісного аналізу багатокомпонентних сумішей [1].

Після відкриття КРС і першого бурхливого періоду розвитку спектроскопії КРС наступив довгий час спокою аж до появи лазерних джерел випромінювання [2]. Справа в тому, що поперечний переріз КРС на багато порядків менше поперечних перерізів поглинання й флуоресценції [3].

Тому слабкі сигнали КРС при звичайних некогерентних джерелах випромінювання було важко фіксувати у твердих тілах і рідинах, не говорячи вже про гази. Створення лазерів, що перестроюються по частоті, дало можливість перейти до резонансного КРС - РКРС (якщо лінія випромінювання близька до лінії поглинання аналізованого газу), а також до когерентного антистоксового розсіювання світла - КАРС (взаємодія двох частот накачування з аналізованим газом приводить до утворення нового когерентного випромінювання на частоті молекулярних коливань) [4].

У наш час спонтанне КРС, РКРС, КАРС уже практично використовуються для аналізу забруднювачів повітря [5, 6] й утворюють відповідні види приладів, виділених окремо на рис. 1.

Подібні прилади є універсальними - з їхньою допомогою можна аналізувати велику кількість забруднювачів. Однак ці прилади відносяться до області унікального оптичного приладобудування, оскільки вони дуже складні у виготовленні й налаштуванні, мають велику вагу й габарити, а їхня вартість у десятки, сотні, разів перевищує вартість звичайних оптичних газоаналізаторів.

Другий клас приладів - флуоресцентні газоаналізатори, заснований на резонансній флуоресценції аналізованого газу під дією випромінювання, частота якого збігається з його смугою поглинання.

Флуоресценція являє собою спонтанне випромінювання фотона атомом або молекулою після переходу їх у збуджений стан при поглинанні падаючого випромінювання. Зіткнення збуджених атомів й молекул приводять до їхнього перерозподілу по інших збуджених рівнях у результаті безвипромінювальних переходів. Цей процес звичайно приводить до широкополосної флуоресценції, що має майже безперервний спектр. Випромінювання флуоресценції є більше довгохвильовим, чим збуджуюче випромінювання й тому легко відокремлюється від нього за допомогою світлофільтрів. Основними достоїнствами методу є:

- висока чутливість; про це говорить той факт, що при використанні резонансного поглинання на довжині хвилі  $\lambda=589\text{нм}$  у парах натрію й наступної реєстрації флуоресценції вдалося детектувати концентрацію порядку  $10\text{ атом/см}^3$  [7]; при цьому для випромінювання флуоресценції використовувався неперервний лазер на барвнику потужністю декілька мікروات;

- відсутність фонового сигналу (корисний сигнал флуоресценції детектується під кутом  $90^\circ$  до збуджуючого випромінювання, а розсіяне збуджуюче випромінювання можна легко відфільтрувати від сигналу флуоресценції).

Існує досить велика кількість напрямків у флуоресцентному аналізі, які не відповідають обраним нами класифікаційним критеріям [8-10].

Для збудження флуоресценції звичайно використовують джерела випромінювання ультрафіолетової (УФ) або видимої області спектра тому що ефективність флуоресценції для електронних переходів набагато вище ніж для коливально-обертальних. Виділення необхідного спектрального діапазону випромінювання здійснюється за допомогою абсорбційних

фільтрів (рідинних, газових, скляних) іноді в сполученні з інтерференційними фільтрами. Аналогічні спектральні фільтри застосовують і для відділення спектра флуоресценції від фонового сигналу. В останньому випадку в експериментальних установках часто використовують також і монохроматори.

Камера флуоресценції забезпечує як взаємодію проби аналізованого газу з випромінюванням, так і просторовий поділ збуджуючого випромінювання й випромінювання флуоресценції (за допомогою системи діафрагм, поглиначів, світлових пасток).

Після детектування сигналу флуоресценції за допомогою фотоелектронного помножувача (ФЕП) електричний сигнал обробляється електронною системою, що працює або в режимі рахунку одиничних фотонів, або в режимі виміру аналогового сигналу.

Флуоресцентні газоаналізатори звичайно використовуються для аналізу фонових концентрацій забруднювачів, а також їх гранично допустимих концентрацій (ГДК).

Найбільш широке поширення в наш час одержали абсорбційні прилади газового аналізу.

Робота абсорбційних аналізаторів газу заснована на селективному поглинанні атомами або молекулами аналізованої речовини електромагнітного випромінювання певного спектрального діапазону. Лінії поглинання газових компонентів досить характерні й обумовлені переходами під дією електромагнітного випромінювання електронів зовнішньої оболонки атомів або молекул у більше високі енергетичні стани, збудженням нових рівнів коливального або обертового руху атомів молекули. Спектральне положення ліній поглинання, їхня інтенсивність дає інформацію про тип аналізованої речовини, його концентрації.

Абсорбційний метод аналізу є найпоширенішим завдяки ряду переваг:

- високої чутливості;
- високої селективності;
- універсальності.

Висока чутливість методу обумовлена більшим значенням поперечного переріза

процесу, що на кілька порядків вище, ніж в інших оптичних методів аналізу (флуоресценції, комбінаційного розсіювання), і високою спектральною яскравістю у випадку використання лазерного джерела випромінювання. Метод дозволяє проводити аналіз слідів газу на рівні ГДК.

Селективність аналізу залежить від ступеня монохроматичності випромінювання, специфічності спектрів поглинання різних речовин. Кожна смуга поглинання складається з величезного числа спектральних ліній, обумовлених коливальним, обертовим рухом складових частин молекули, взаємодією цих рухів (коріолісові компоненти), взаємодією моментів електронної оболонки і ядер молекули. Тому спектр поглинання молекули є як би відбитком її пальців. Найбільша вибірковість аналізу досягається в середній і далекій інфрачервоній (ІЧ) області спектра. Зі зменшенням довжини хвилі спостерігається сильне перекриття смуг поглинання газів. Однак й у цьому випадку, за рахунок застосування кореляційних і лазерних методів аналізу можна досягти високої селективності.

Універсальність методу пояснюється наступними факторами:

- метод дозволяє проводити аналіз практично всіх газових компонентів;
- працює в широкому діапазоні концентрацій - від ГДК (при використанні багатоходових кювет) до 100 % об.;
- не потрібно складної системи обробки результатів вимірів, як у випадку, наприклад, реєстрації слабких сигналів флуоресценції або комбінаційного розсіювання.

Розглянемо класифікацію абсорбційних приладів відповідно до рис. 1.

У випадку виду приладів без попередньої фільтрації оптичного випромінювання використовується весь спектральний діапазон, що випромінює джерело світла (з врахуванням, звичайно, пропускання елементів оптичної схеми). Тому вони є світлосильними й мають велику чутливість.

Оптико-акустична група приладів заснована на оптико-акустичному ефекті,

що являє собою пульсацію тиску в замкнутому об'ємі газу при опроміненні його потоком модульованого електромагнітного випромінювання. Модуляція можлива як амплітудна, так і частотна. При поглинанні електромагнітного випромінювання частина поглиненої променистої енергії переходить у теплову енергію руху молекул газу, що приводить до збільшення тиску усередині газової камери. Амплітуда коливань тиску (звичайно звукового діапазону) пропорційна концентрації поглинаючих часток.

Оптико-акустичний ефект був відкритий ще в минулому столітті й з тих пір використовується для створення чутливих газоаналізаторів. Звичайно оптико-акустичні газоаналізатори працюють в ІЧ області спектра, де ймовірність безвипромінювальних переходів вище і є характерні смуги поглинання аналізованих газів, які практично не перекриваються між собою. Оскільки оптико-акустичний приймач випромінювання наповнений тим газом, який необхідно аналізувати в робочій кюветі, метод має досить високу селективність (досягається ефект позитивної фільтрації випромінювання). Так, один з перших серійних оптико-акустичних приладів - газоаналізатор Uras, розроблений Лесером

і Люфтом в 1937 р., був призначений для визначення CO, CH<sub>4</sub> в атмосферному повітрі [11].

Опис різних типів оптико акустичних приладів можна знайти, наприклад, в [12].

До групи приладів газового аналізу із інтерферометричною реєстрацією корисного сигналу варто віднести, по-перше, газоаналізатори на основі інтерферометра Жамена. Цей тип газоаналізатора працює в такий спосіб. В одне плече інтерферометра встановлюється порівняльна кювета, заповнена чистим повітрям, у друге - робоча, через яку прокачується аналізоване повітря. З появою в робочій кюветі газових компонентів, показник заломлення яких відрізняється від показника заломлення чистого повітря, інтерференційна картина зміщується. По зсуву цієї картини судять про концентрацію аналізованих компонентів у повітрі. Прилади подібного типу не мають високої селективності, якщо виміри проводяться вдалині від смуг поглинання газових компонентів, і із цієї причини їх можна використати для виміру сумарної концентрації газових компонентів у повітрі (наприклад, для визначення горючих газів), а також для атестації практично будь-якої бінарної газової суміші.

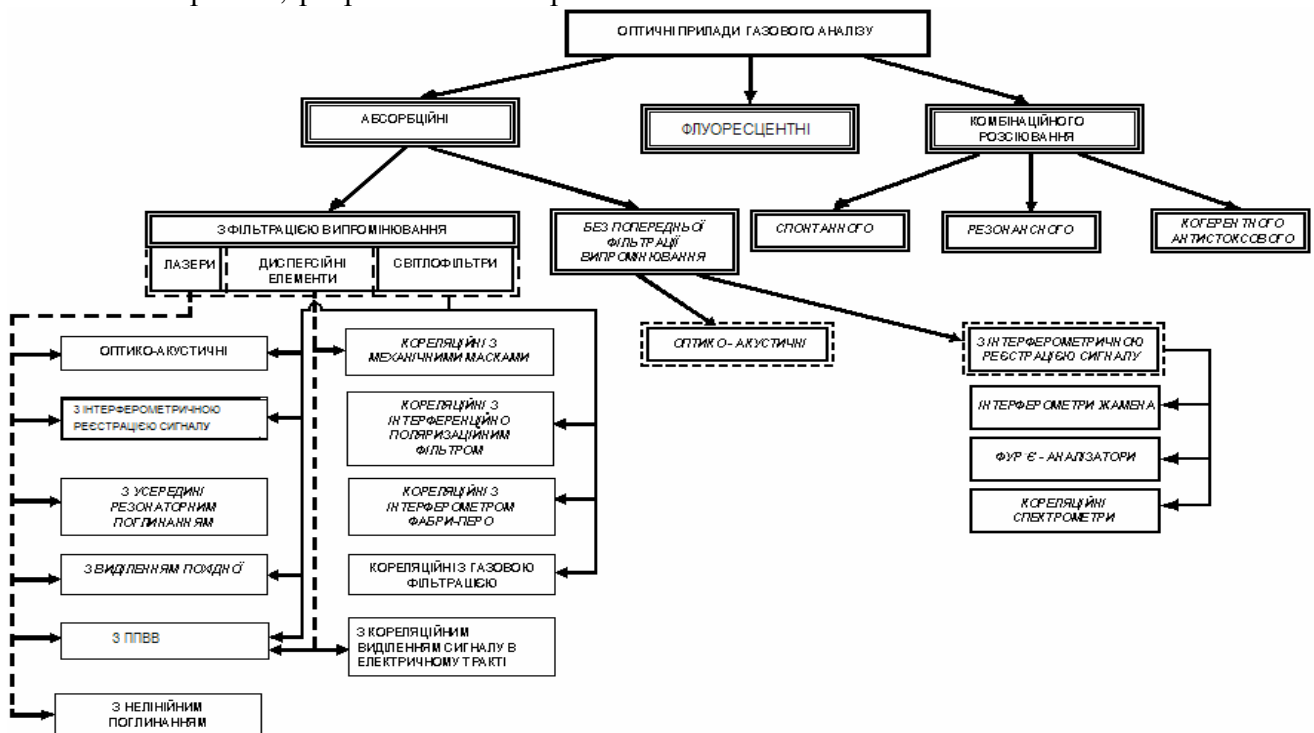


Рис. 1. Класифікація оптичних приладів на основі фізичних ознак.

Другим типом приладів газового аналізу з інтерферометричною реєстрацією сигналу є Фур'є-аналізатори. У цих приладах за допомогою будь-якого двопробного інтерферометра (найчастіше інтерферометра Майкельсона), у якому встановлено кювету з аналізованою газовою сумішшю, знімається інтерферограма при швидкому скануванні довжини оптичного шляху в одному із плечей інтерферометра (наприклад, за рахунок переміщення будь-якого дзеркала інтерферометра). З отриманої інтерферограми шляхом перетворення Фур'є відновлюється спектр поглинання досліджуваної газової суміші.

Оскільки у Фур'є-аналізаторі в кожен момент часу реєструється велика кількість спектральних каналів, то вираз у чутливості становить  $n$  раз у порівнянні з одноканальними приладами, де  $n$  - кількість спектральних каналів [13].

Фур'є-аналізатори є потужним інструментом для наукових досліджень, однак їхнє застосування в газовому аналізі обмежено складністю виготовлення і великою вартістю приладів. Правда, останнім часом з'являються технічні рішення, що значно спрощують конструкцію Фур'є-аналізатора [14].

Кореляційний інтерферометр - третій тип приладів газового аналізу з інтерферометричною реєстрацією сигналу. Він містить у собі інтерферометр Майкельсона (або будь-який інший двопробний інтерферометр) з усіма його достоїнствами й недоліками, але використовує задані інтерферограми, записані в його пам'ять (наприклад, механічні маски), для кореляції з поточними інтерферограмами. Це усуває необхідність у перетворенні отриманих інтерферограм у спектри й дозволяє оперативніше, ніж у звичайному Фур'є-аналізаторі, обробляти результати вимірів, причому без втрат інформації. У цьому випадку сканується тільки ділянка інтерферограми, що містить характерну структуру, обумовлену наявністю аналізованого газу. Це усуває необхідність у значних переміщеннях рухливого дзеркала інтерферометра, спрощує його

конструкцію. Амплітуда що огинає інтерферограми залежить від кількості аналізованого газу на шляху одного із променів інтерферометра. Для усунення впливу компонентів, що заважають, звичайно застосовується алгоритм обробки інформації, при якому інтегрується добуток що огинає інтерферограми й кореляційної функції.

Перші повідомлення про подібний кореляційний інтерферометр з'явилися в 1970 р. [15].

У випадку виду приладів з фільтрацією світлового випромінювання можуть бути досягнуті більші значення селективності аналізу, однак виникають відчутні втрати світлового потоку у зв'язку з необхідністю виділення вузького спектрального діапазону. Останнє відноситься й до широкополосних лазерних джерел випромінювання, наприклад, лазерів на органічних барвниках.

Газоаналізатори з фільтрацією світлового потоку за допомогою світлофільтрів, як правило, інтерференційних світлофільтрів, представляють найбільш широкую групу приладів. При цьому, якщо аналізовані газові компоненти мають інтенсивні смуги поглинання, що не перекриваються зі смугами поглинання інших газів, що є присутніми у пробі, то для досягнення значного рівня селективності досить спектрального виділення цих смуг тільки за допомогою самих світлофільтрів. До цього типу приладів можна віднести газоаналізатори для визначення значних концентрацій  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ , вуглеводнів,  $\text{SO}_2$  в ІЧ області спектра,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$ , в УФ і видимій. Прилади побудовані, як правило, по однопроменевій багатоканальній схемі, якщо є потреба одночасного аналізу значної кількості компонент, або по двопробній одноканальній схемі при аналізі одного компонента суміші.

У тому випадку, якщо необхідно виміряти низькі концентрації газів, їхні смуги поглинання мають роздільну структуру спектра й малий інтегральний коефіцієнт поглинання й ці смуги поглинання до того ж перекриваються між собою, світлофільтри використовуються,

лише для попередньої фільтрації світлового потоку (виділяють робочу область спектра).

Різних типів приладів, де застосовується попередня фільтрація, досить багато. Це, насамперед оптико-акустичні газоаналізatori. Використання інтерференційних світлофільтрів значно зменшує вплив таких не вимірюваних компонентів як пари води,  $\text{CO}_2$ , концентрації яких, скажімо, у відпрацьованих газах автомобілів, досить значні.

Досягнути високих значень селективності дозволяє й метод кореляційної газової фільтрації (або негативної фільтрації). У цьому типі приладів використовується неселективний приймач випромінювання, а газові фільтри, один із яких наповнений чистим повітрям, другий містить певну концентрацію вимірюваного компонента в повітрі, по черзі встановлюються у світловий потік (при однопроменевої схемі) або світловий потік за допомогою модулятора по черзі пропускається через ці газові фільтри (при двопробевої схемі).

Прилади з газовими фільтрами, оптико-акустичними приймачами випромінювання мають істотний недолік - гази, які їх заповнюють, згодом дифундують через стінки, адсорбуються на них. Це призводить до зміни газового складу фільтрів або приймачів й, внаслідок цього, до втрати чутливості, до зміни метрологічних параметрів приладів. Середній термін служби приладів становить 3-4 роки.

У кореляційному типі газоаналізатора на основі керованого інтерференційно-поляризаційного фільтра Вуда спектр пропускання газового фільтра на певній ділянці спектра імітується фільтром Вуда [16]. Фільтр Вуда являє собою двопробевий інтерферометр, у якому фазове зміщення інтерферуючих між собою променів (звичайного й незвичайного) різної поляризації досягається у фазовій пластині, поміщеної між поляризаторами, схрещеними або паралельними. Оскільки фазове зміщення

різне для різних довжин хвиль, то функція пропускання такого інтерферометра залежно від довжини хвилі має вигляд:  $I=I_0\cos^2\delta/2$ , де  $\delta=2\pi\Delta S/\lambda+\phi_0$ ;  $\Delta S=(n_e - n_o)d$ ;  $n_e, n_o$  - показники заломлення звичайного й незвичайного променів, відповідно:  $d$  - товщина фазової пластини;  $\phi_0$  - початкова різниця фаз. Отже, підбираючи товщину фазової пластини, можна домогтися, щоб відстань між максимумами пропускання інтерферометра  $\delta\lambda=\lambda^2/(n_e-n_o)d$  дорівнювала спектральному періоду тонкої структури смуги поглинання аналізованого газу. Модуляція пропускання фільтра здійснюється скануванням його смуг пропускання щодо спектра аналізованого газу. Таке сканування може бути здійснено, якщо товщину фазової пластини змінювати з певною частотою внаслідок акустооптичного або електрооптичного [17] ефектів. Можливий й інший шлях сканування - обертання навколо оптичної осі приладу одного з поляризаторів [18].

Аналогічна ідея покладена в основу запропонованого автором разом зі співробітниками й незалежно від них французьким винахідником G. Fortunato кореляційного газоаналізатора на основі інтерферометра Фабрі-Перо [19, 20]. Відмінність полягає в тім, що інтерферометр Фабрі-Перо є багатопробевим інтерферометром і його функція пропускання  $I=I_0\cdot(1-R)^2/[(1-R)^2 + 4R\sin^2 \delta]$  залежить від коефіцієнта відбивання  $R$  дзеркал інтерферометра. Таким чином, змінюючи величину коефіцієнта відбивання дзеркал, можна оптимізувати функцію пропускання інтерферометра, максимально наблизив її до функції пропускання аналізованого газу [21]. У цьому випадку коефіцієнт кореляції цих двох функцій буде мати максимальне значення і, відповідно, величина корисного сигналу також досягне максимуму. Сканування інтерферометра можна реалізувати, помістивши одно з його дзеркал на п'єзокераміку.

Оскільки відстань між максимумами пропускання інтерферометра залежить від його товщини, то, змінюючи товщину інтерферометра, можна настроїти його функцію пропускання на той або інший газ

й у такий спосіб здійснити аналіз певних компонентів газової суміші [21].

Наступну групу представляють прилади з попередньою фільтрацією на основі дисперсійних елементів (дифракційних ґраток, призми). Відмінність від попередньої групи приладів полягає в тому, що в цьому випадку відбувається не тільки виділення робочої ділянки спектра, але й просторове розгорнення цього спектра в площині вихідної щілини дисперсійного приладу. Останнє дозволяє застосовувати відмінні від попередньої групи приладів способи кореляційного виділення корисного сигналу - сканування виділеної ділянки спектра.

Найпоширенішими в цій групі приладів є кореляційні УФ газоаналізатори з механічними масками. Вони представляють собою спектрометр, у якому вихідна щілина замінена серією щілин, які відповідають лініям поглинання тонкої структури аналізованого газу (перша маска), або лініям пропускання (друга маска). Ці дві кореляційні маски по черзі розміщуються в площині вихідної щілини спектрометра таким чином, щоб на фотоприймач надходив промодульований світловий потік [22]. Глибина модуляції визначається інтенсивністю ліній поглинання аналізованого газу, а також параметрами маски. У випадку аналізу газу з періодичною структурою спектра поглинання ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ) друга маска може бути повністю аналогічна першій, але зміщеної на половину періоду. Або ж можна обійтися однією маскою, яка переміщується у напрямку дисперсії монохроматора в площині його вихідної щілини. У деяких випадках для виключення залежності фонового сигналу від довжини хвилі використовують дві пари масок, зміщених друг відносно друга на певну частину періоду структури спектра.

Дисперсійні кореляційні прилади з механічними масками вперше використовувалися для виміру концентрації парів води, що наявні в атмосфері Венери [23],  $\text{SO}_2$  у земній атмосфері [24].

Дисперсійні прилади з виділенням

похідної досить рідко використовуються в газовому аналізі. Це пов'язане з тим, що для виділення похідної необхідна наявність додаткового скануючого елемента, що здійснює частотну модуляцію досліджуваного спектра з невеликою амплітудою. При цьому на виході синхронного детектора одержуємо першу або другу похідну залежно від того, перша або друга гармоніка сигналу модуляції використовується як опорна напруга синхронного детектора. Звичайно записують другу похідну, тому що в цьому випадку спектральна структура досліджуваного газу добре виділяється навіть на сильному фоні, що монотонно мінється з довжиною хвилі. Крім того підвищується чутливість вимірів внаслідок збільшення відношення сигнал/шум при звуженні смуги пропускання електронного тракту приладу. Зменшується при цьому також ширина ліній спектральної структури [25].

У кореляційних приладах з механічними масками практично відсутня можливість аналізу великої кількості газових компонентів, оскільки для аналізу тільки одного компонента необхідно дві маски, а їхнє виготовлення являє собою досить складний процес. Тому останнім часом стали широко використовувати кореляційні типи приладів з виділенням корисного сигналу в електронному тракті. Вони засновані на скануванні з великою частотою вузького спектрального діапазону (20-40) нм, у якому перебувають смуги поглинання досліджуваних газів, що мають характерну структуру. Сканування здійснюється швидким переміщенням дифракційної ґратки, поворотного дзеркала монохроматора [26], плоскої пластини, установленної на шляху його променів [27, 28], вихідної щілини монохроматора [29, 30]. При детектуванні скануючого спектра за допомогою фотоприймача періодичний електричний сигнал тієї або іншої форми (залежно від аналізованого газу) надходить у систему реєстрації. Ідентифікація газових компонентів по характерних рисах періодичного сигналу відбувається за рахунок формування синхроімпульсів, які

надходять у систему реєстрації з певною частотою, залежно від періоду структури досліджуваного газу й швидкості сканування [30, 31] або ж шляхом фільтрації корисного електричного сигналу за допомогою фільтрів, частота пропускання яких відповідає основній гармоніці Фур'є спектра цього сигналу [32].

Використання методу порушеного повного внутрішнього відбиття (ППВВ) забезпечує значне підвищення чутливості аналізу у зв'язку із властивістю мікрокомпонентів атмосферного повітря накопичуватись на поверхні деяких оптичних матеріалів. Метод ППВВ базується на проникненні на невелику глибину світлової хвилі в оптично менш щільне середовище з більш щільного, навіть коли випромінювання падає на поверхню поділу під кутом, що перевищує кут ПВВ. Якщо менш щільне середовище буде поглинати випромінювання на певних довжинах хвиль, то відбиття від поверхні поділу не буде повним на цих довжинах хвиль. Таким чином, підбираючи оптичні матеріали з хорошою адсорбційною здатністю до тих або інших газів можна проводити кількісний аналіз цих компонентів газової суміші [33].

Виняткові можливості для оптичних методів газового аналізу відкриває використання лазерів як джерела електромагнітного випромінювання. Перевага лазерів у порівнянні зі звичайними некогерентними джерелами випромінювання важко переоцінити. Висока монохроматичність випромінювання, мала розбіжність променя, висока спектральна щільність енергії випромінювання й інші унікальні характеристики лазерів відкривають широкі перспективи їхнього використання в спектральних методах газового аналізу.

Лазерні газоаналізатори ми віднесли до виду приладів з фільтрацією випромінювання, оскільки резонатор лазера, найчастіше інтерферометр Фабрі-Перо, визначає частоту генерації лазера й сканування довжини резонатора приводить до сканування частоти генерації. Тобто резонатор лазера є також елементом

фільтрації лазерного випромінювання.

У багатьох типах абсорбційних газоаналізаторах використання лазерних джерел випромінювання дозволяє досягти якісно нових результатів, створити нові схемні рішення приладів. Так, використання He-Ne лазера генеруючого довжину хвилі 3,39 мкм в оптико-акустичному газоаналізаторі метану дозволило детектувати концентрації 10 ppb [34], що на два порядки нижче, ніж у звичайних газоаналізаторах.

Виміри методом похідної у випадку застосування лазерних джерел випромінювання не вимагає істотного ускладнення методики виміру й із цієї причини він використовується досить часто. Для цієї мети використовують частотно модульоване лазерне випромінювання He-Ne, CO, CO<sub>2</sub>, напівпровідникових джерел. Модуляція здійснюється зміною довжини резонатора лазера за допомогою п'єзокераміки, або зміною фізичних параметрів лазерного середовища (наприклад, температури, тиску, зовнішнього магнітного поля) [35].

Після створення лазерів виник різновид абсорбційного методу аналізу - метод внутрішньорезонаторного поглинання, заснований на внесенні усередину резонатора одномодового [36] або багатомодового лазера, із широкою лінією посилення, поглинаючого середовища [37]. Причому вираш у чутливості вимірів у порівнянні із звичайними методами тим більший, чим більше тривалість імпульсу генерації [38], чим ширше спектр підсилення активного середовища, вище параметр перекриття генерованих мод (більше їхня конкуренція), і чим менше власні втрати лазера за прохід [39].

Нелінійне поглинання спостерігається, як правило, у газовому середовищі низького тиску (~ 0,1 Па) при проходженні через неї потужного лазерного випромінювання. При цьому всі молекули поглинаючого газу переводяться в збуджений стан, і газ стає прозорим. Таким чином, для спостереження ефекту просвітління газу необхідно пробне лазерне випромінювання тієї ж частоти, що й потужне випромінювання, і



взаємодіюче з тим же середовищем. Найчастіше аналізоване газове середовище міститься в резонаторі лазера.

Що стосується приладів, заснованих на інтерферометричній реєстрації сигналу, то використання лазерних джерел випромінювання підвищує чутливість аналізу, точність вимірів, функціональні можливості приладів, а також розширює область їхнього застосування.

Підвищенню точності вимірів, розширенню функціональних можливостей аналізаторів сприяє створення оригінальних схемних рішень приладів на основі багаточастотних лазерних джерел випромінювання, а також лазерів з перестройкою частоти генерації [40, 41]. Збуджуючи аналізоване середовище за допомогою потужного лазерного джерела випромінювання з наступною реєстрацією змін показника заломлення за рахунок термічних, хімічних або інших процесів релаксації, що виникають за етапом випромінювання середовища, ми

розширюємо область застосування інтерферометричних приладів для вивчення цих процесів [42], а також одержуємо чутливий метод для виявлення мікроконцентрацій речовин [43].

Отже, ми закінчили опис класифікаційної схеми, наведеної на рис. 1. Необхідно відзначити, що оптичні прилади газового аналізу можна класифікувати також по наступних ознаках:

- способу подачі газової проби;
- взаємному розташуванню джерела випромінювання (і його типу), приймача випромінювання й об'єму з досліджуваною газовою сумішшю.

Подібна класифікаційна схема зображена на рис. 2, у якій класи, види й групи приладів виділені аналогічним образом, як й у випадку рис. 1. Що стосується типів приладів, то вони ті ж, що й у першій схемі (за винятком тих випадків, коли прилади не придатні для дистанційного контролю). Пояснимо отриману класифікаційну схему.

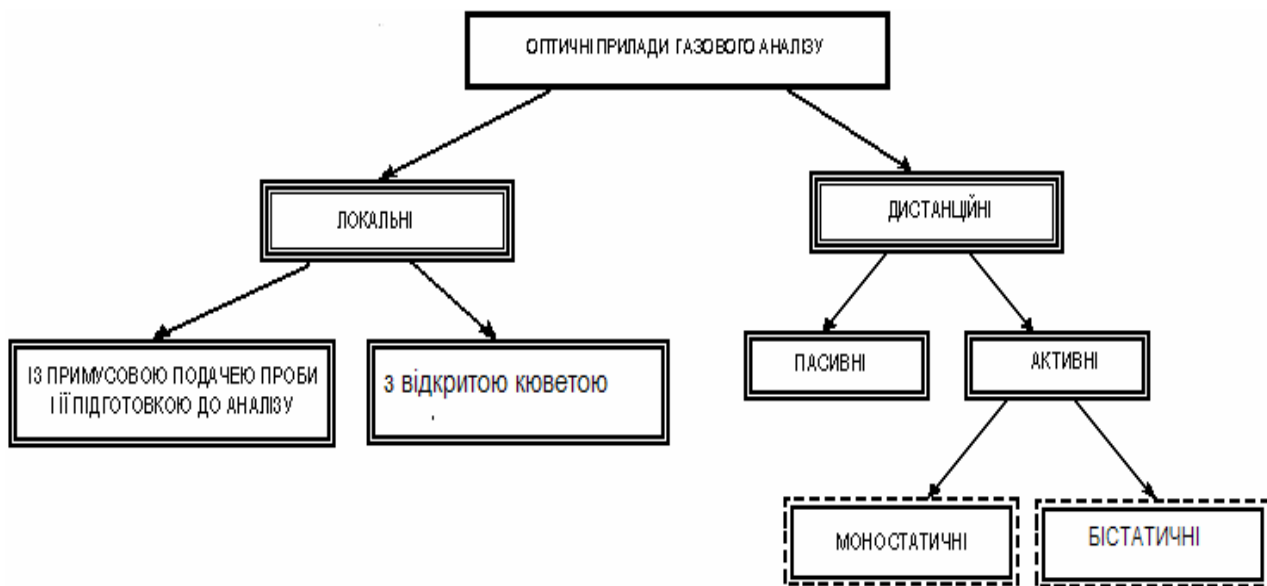


Рис. 2. Класифікація оптичних приладів за технічними ознаками.

Локальні прилади представляють основний клас приладів газового аналізу, які широко використовуються для наступних цілей:

- контроль викидів, що забруднюють атмосферне повітря;
- контроль газових компонентів у різних технологічних процесах у промисловості,

сільському господарстві;

- контроль повітря у виробничих приміщеннях, на робочих місцях;
- контроль повітряного середовища в ізольованих об'єктах (шахтах, метро, підводних човнах і т.д.);
- аналіз повітря в приземних шарах атмосфери;

- дослідження видихуваного повітря.

У цьому класі приладів джерело випромінювання, його приймач й аналізована газова суміш перебувають у межах самого приладу (не рознесені між собою).

До групи приладів із примусовою подачею проби і її підготовкою до аналізу відносяться газоаналізатори, що мають систему пробопідготовки, що виконує наступні функції:

- забір проби із встановленого місця;
- транспортування проби до приладу;
- очищення проби від вологи, дрібнодисперсних частинок, деяких компонентів, що заважають;
- приведення параметрів проби (температури, тиску) до робочих умов;
- подача проби в робочу кювету;
- утилізація проби або повернення в досліджуване середовище.

Система пробопідготовки забезпечує сприятливий режим роботи приладу і його тривалу експлуатацію.

Однак вона не завжди гарантує достовірність проби, особливо в тих випадках, коли система забруднена: частина аналізованого газу розчиняється у воді й іде із проби разом з конденсатом, інша частина адсорбується на стінках системи, вступає в хімічні реакції з іншими компонентами проби або змінює свій фізичний стан при зміні параметрів проби. Крім того, пробовідбір у багатьох випадках збурює аналізоване середовище, змінює її склад.

У приладах з відкритою робочою кюветою аналізоване газове середовище надходить у неї за рахунок природної дифузії. Перевага цього способу аналізу наступна:

- відсутнє збурювання аналізованого середовища, не змінюється її склад;
- відсутні витрати досліджуваного газового середовища;
- виміри проводяться в місці знаходження досліджуваного газового середовища без зміни її параметрів (тиску, температури, складу).

Ці переваги відіграють вирішальну роль при дослідженні газового середовища в ізольованих об'ємах (наприклад, газового

середовища лазерних приладів й ін. газонаповнених установок), а також у тих випадках, коли умови існування газового середовища в значній мірі відрізняються від робочих. Для запобігання потрапляння у відкриту кювету забруднюючих її речовин вона, як правило, захищена металокерамічним ковпаком або іншим пиловим фільтром. Однак цього захисту звичайно виявляється недостатньо й кювету періодично доводиться очищати. До того ж швидкодія подібних приладів трохи нижча, ніж приладів із примусовою подачею проби внаслідок кінцевого часу дифузії газової суміші через пори фільтра.

Клас дистанційних приладів газового аналізу можна визначити як прилади для якісного або кількісного аналізу складу навколишнього повітря, коли контролюючий прилад і досліджуване газове середовище просторово розділені.

Дистанційні прилади служать для рішення наступних завдань [44]:

- контроль конкретних видів викидів джерела;
- вивчення переносу й дифузії забруднювачів;
- контроль достовірності локальних вимірів, оскільки рівень забруднення в локальній зоні може істотно відрізнятися від інтегрального рівня забруднення контрольованого району;
- вивчення району при створенні оптимальної мережі пунктів локального контролю;
- контроль для розробки й перевірки моделей переносу забруднювачів;
- вимір висоти шару перемішування в повітряному басейні;
- контроль переносу забруднювачів з міських і промислових районів;
- визначення місця знаходження нових джерел забруднення.

Які ж переваги дистанційних приладів, що дозволяють одержати тривимірну інформацію про забруднення стосовно локальних? Це, насамперед:

- відсутність збурювання при контролі викидів із джерела, що зв'язано зокрема з можливістю здійснення негласних перевірок концентрації викидів;

- інтегральні по трасі виміри, які дозволяють одержати просторові масштаби результатів вимірів, порівнянні з масштабами модельних прогнозів;

- можливість проведення тривимірних вимірів, включаючи розподіл забруднювачів по висоті, що має великий вплив на спектр й інтенсивність сонячного випромінювання, що падає на поверхню Землі;

- можливість проведення попереднього контролю забруднення району;

- можливість вимірів над великими географічними районами, що говорить про економічну ефективність подібних приладів.

Залежно від природи використовуваних джерел випромінювання дистанційні прилади можна розділити на наступні види:

- пасивні прилади газового аналізу;

- активні прилади.

Пасивні прилади використовують як джерело випромінювання пряме або розсіяне сонячне випромінювання [45, 46], випромінювання, що випускається поверхнею Землі [47]. За аналізом взаємодії цього випромінювання з досліджуваним газовим середовищем одержують інформацію про концентрації в ній речовин, що цікавлять нас. Як джерело випромінювання може використовуватися також випромінювання самих аналізованих компонентів газового середовища у випадку, якщо воно є нагрітим (при визначенні, наприклад, газових компонентів у палаючому факелі природного газу). Внаслідок відсутності в цих приладах джерела випромінювання, їхня вага, габарити й енергоспоживання незначні й вони можуть бути переносними.

Однак спектр випромінювання природних джерел залежить від багатьох факторів і змінюється з часом. Це є причиною додаткових похибок. Для усунення подібного явища використовуються різні технічні рішення, що дозволяють зменшити вплив змін спектра на показання приладу. У кореляційних приладах з механічними масками для цього вводиться додаткова пара масок, зміщених у напрямку дисперсії

щодо основної й застосовується спеціальний алгоритм обробки сигналу [48, 49]. У кореляційних приладах з газовою фільтрацією використовуються спеціальні фільтри зі спектром пропускання, що збігається зі спектром пропускання кювети, усередненим по частотному інтервалі, приблизно рівному відстані між лініями [50] або відбувається постійне калібрування й балансування показань по абсолютно чорному тілу (АЧТ) із різною яскравістю [48]. Другим недоліком приладів цього виду є обмеження часу їхньої роботи певним періодом доби.

Активні дистанційні прилади газового аналізу, або як їх часто називають лідари (абривіатура слів Light Detection and Ranging), характеризуються введенням в атмосферу випромінювання від штучного джерела випромінювання. У якості такого найбільш часто застосовується випромінювання ксенонових імпульсних ламп, лазерних джерел. У лідарах, що працюють на методі КРС, найчастіше використовують потужні джерела ультрафіолетового лазерного випромінювання, тому що переріз розсіювання росте  $\sim 1/\lambda^4$ . Цими джерелами можуть бути ексімерні лазери, азотні, 2, 3-я гармоніка  $\text{Nd}^{3+}$ , 2-я гармоніка рубінового лазера, що працює в режимі модуляції добротності [49, 51]. Для спостереження резонансної флуоресценції забруднювачів атмосферного повітря застосовуються лазери на барвниках з ламповим накачуванням і потужністю в імпульсі  $\sim 1$  Дж [52]. У випадку лідарів, що працюють на методі диференціального поглинання, найбільш перспективними є діодні лазери, лазери на барвниках, потужні  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  й  $\text{He-Ne}$  лазери [53-57]. Для збору випромінювання розсіювання або флуоресценції використовуються телескопи з діаметром великого дзеркала 0,2-0,9 м. Виділення спектральних ліній КРС і флуоресценції здійснюється за допомогою монохроматорів, інтерферометрів Фабрі-Перо, світлофільтрів [58].

Лідари можна розділити на дві групи - з моностатичною й бістатичною системами. У випадку моностатичної системи джерело

випромінювання й прийомний телескоп перебувають в одному місці. Корисний сигнал одержують за рахунок зворотного розсіювання випромінювання на аерозолях (розсіювання Мі), комбінаційного розсіювання, резонансної флуоресценції. Причому, у випадку використання методу диференціального поглинання, розсіювання Мі (розсіювання від хмар, димок) служить як зворотний сигнал на двох довжинах хвиль, одна з яких співпадає з лінією поглинання аналізованої речовини, інша не поглинається цією речовиною. Оскільки ці довжини хвиль вибираються близькими, то перерізи аерозольного розсіювання виявляються для них практично рівним. За різницею у величині зворотного сигналу на цих довжинах хвиль судять про поглинання випромінювання аналізованим компонентом, а значить і про його концентрацію [59]. У діодних лазерах внаслідок нагрівання р-п переходу при проходженні через нього імпульсу струму, частота генерації лазера свіпується. Використання лазера зі свіпанням частоти дає можливість просканувати контур лінії поглинання аналізованого газу або навіть кілька ліній [60], що, звичайно, підвищує селективність аналізу. Довжина траси в методі диференціального поглинання задається величиною затримки моменту аналізу щодо моменту посилки лазерного імпульсу на трасу (затримкою строб імпульсу). Як відбивачі для одержання зворотного сигналу можуть застосовуватися також топографічні об'єкти й спеціальні ретрорефлектори, установлені на іншому кінці траси.

У випадку бістатичної системи джерело випромінювання й телескоп розділені між собою деякою відстанню. Вони можуть бути націлені на одне місце в атмосфері й у такий спосіб досягається просторове розділення. Крім того, варіюючи відстань між ними, можна зняти залежність величини сигналу розсіювання від кута розсіювання, що подає інформацію про геометричні розміри й висоту шлейфа забруднювача й дозволяє, в остаточному підсумку, визначити величину валового

викиду в атмосферу [61]. Джерело випромінювання й прийомний телескоп можуть бути також рознесені, але спрямовані назустріч один одному. Подібне розміщення елементів трасового лідара дозволяє зменшити втрати світлового потоку, тому що від топографічних об'єктів або ретрорефлектора повертається дуже мала частина світлового потоку. Крім того, відпадає необхідність у ретрорефлекторі, що зменшує вагу й габарити лідара. Перевагою бістатичних систем є також відсутність фоновому сигналу зворотного розсіювання із ближньої зони як у випадку моностатичних систем.

Розглянувши класифікацію оптичних приладів газового аналізу й оцінивши кількість публікацій, патентних документів, експонатів на міжнародних виставках по тим або іншим типам приладів, ми можемо визначити основні тенденції, що існують у наш час у розвитку цього напрямку.

Це, насамперед:

- підвищення селективності аналізу;
- створення багатокомпонентних приладів, здатних визначити концентрацію цілої гама забруднювачів атмосферного повітря або викидів і тим самим здатних дати найбільш повну картину ситуації;
- розвиток дистанційних приладів, застосування яких дає можливість одержати більш представницькі виміри забруднюючих речовин по цілому регіону;
- застосування лазерних джерел випромінювання, що дозволяють підвищити чутливість і точність аналізу, що відкривають нові перспективи в розвитку практично всіх напрямків оптичного приладобудування.

Ці тенденції цілком зрозумілі - вони спрямовані на одержання більш достовірної й більш повної інформації із застосуванням меншої кількості інструментальних засобів контролю.

Які ж конкретні завдання можуть вирішити подібні прилади і які наукові й технічні проблеми виникають при створенні абсорбційних газоаналізаторів для вирішення цих завдань?

## 2. БАГАТОКОМПОНЕНТНИЙ АНАЛІЗ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ГАЗІВ АВТОМОБІЛІВ

Одним з основних джерел забруднення атмосферного повітря є, як уже відмічалось, автотранспорт. Автотранспорту, як джерелу забруднення повітряного середовища, властиві ряд відмінних ознак.

По-перше, чисельність автомашин у містах дуже швидко збільшується й, отже, росте валовий викид шкідливих продуктів в атмосферу. Так, у США на частку автотранспорту доводиться 53-62 % викидів в атмосферу вуглеводнів.

По-друге, на відміну від промислових джерел викидів, прив'язаних до певної місцевості й відділених від житлових забудов санітарно-захисними зонами, автомобіль є джерелом забруднення, що рухається і часто зустрічається в житлових районах, місцях відпочинку.

По-третє, вихлопні гази являють собою надзвичайно складну суміш токсичних компонентів, що вступають у фотохімічні реакції з утворенням так званого смогу, що у приземному шарі повітря міських забудов розсіюється дуже важко.

Відпрацьовані гази автомобіля являють собою суміш, до складу якої входить 450 відомих компонентів [62].

Однак різноманіття продуктів згоряння можна звести до декількох груп, кожна з яких поєднує більш-менш подібні речовини за фізико-хімічними властивостями і за характером впливу на організм людини [63].

Перша група: азот ( $N_2$ ) - основна частина газів, що відробили, кисень ( $O_2$ ), водень ( $H_2$ ), вуглекислий газ ( $CO_2$ ) і водяну пару ( $H_2O$ ) - кінцеві продукти окислювання. Все це нетоксичні речовини.

Друга група: окис вуглецю (CO), окисли азоту (NO,  $NO_2$ ). CO - продукт неповного згоряння палива, його концентрація при роботі на збагачених сумішах досягає 12%. Підвищення максимальної температури робочого циклу двигуна й надлишок кисню є основними факторами, що сприяють збільшенню виходу окислів азоту.

Третя група - сама чисельна група речовин, складається з вуглеводнів, серед яких виявлені представники всіх гомологічних рядів: алкени, алкіни, алкани, алкедієни, циклени, а також ароматичні складові, у тому числі й канцерогенні [64].

Четверту групу утворюють кисневмісні органічні речовини, головним чином альдегіди.

У п'яту групу можна виділити сажу, що особливо характерна для дизельних двигунів.

Всі ці речовини присутні в газах, що відробили, як у газоподібному, так й у рідких, твердих станах. Сполуки відпрацьованих газів наведені у Табл. 1 [65].

Як видно з Табл. 1, бензинові двигуни викидають більше незгорілих вуглеводнів і продуктів їхнього неповного окислювання (CO, альдегідів).

Наявність у газах, що відробили, близько 450 різних вуглеводнів є результатом неповного згоряння палива, часткового окислювання й піролізу [66]. Більше 46% загальної кількості вуглеводнів припадає на метан, етилен, ацетилен [67]. Легкі вуглеводні не входять до складу палива, тому їхній викид є результатом горіння палива. Легкі вуглеводні  $C_1 - C_3$  становлять 67 % викидів. Незгоріле бензинове паливо представлене бензином і його гомологами (20 %), а також важкими алканами (13%).

На відміну від бензинових іскрових двигунів, дизелі викидають велику кількість важких вуглеводнів ( $C_{10} - C_{32}$ ) і їхніх похідних.

В атмосферному повітрі в результаті фізико-хімічних реакцій склад відпрацьованих газів трохи міняється, збільшується відносна кількість кисневмісних сполук - альдегідів, кетонів, перекисів. Деякі з них утворюються тільки в атмосферному повітрі. Під дією ультрафіолетового сонячного випромінювання вуглеводні, окисли азоту й озон у результаті фотохімічних реакцій утворюють складні токсичні сполуки, так званий смог [68].

Склад відпрацьованих газів автомобілів [65].

Компоненти відпрацьованих газів	Викиди двигуна, % об.	
	Бензинові	Дизельні
Азот	74-77	76-78
Кисень	0,3-8,0	2-18
Пари води	3,0-5,5	0,5-4
CO <sub>2</sub>	5-12	1-10
CO	1-10	0,01-0,5
Окисли азоту	0-0,8	0-0,5
Вуглеводні	0,2-2	0,009-0,5
Альдегіди	0-0,2	0,001-0,009
Сажа	0-0,004 (г·м <sup>3</sup> )	0,1-1,1 (г·м <sup>3</sup> )

Емісія відпрацьованих газів в атмосферу різними вузлами автомобілів розподіляється в такий спосіб: вихлопні гази - понад 55% сполук, що викидаються, випари з бака - 20 %, виток з картера – 25 % [66].

Кількість сполук, що виділяються з відпрацьованими газами, залежить від багатьох факторів. Серед них головними є тип двигуна і його технічний стан, режим

роботи й склад палива. Ступінь вигорання вуглеводнів, вміст CO визначається в значній мірі співвідношенням паливо/повітря суміші, що надходить у двигун.

Бензинові двигуни з іскровим запалюванням працюють при відношенні паливо/повітря близьким до стехіометричного (див. рис. 3).

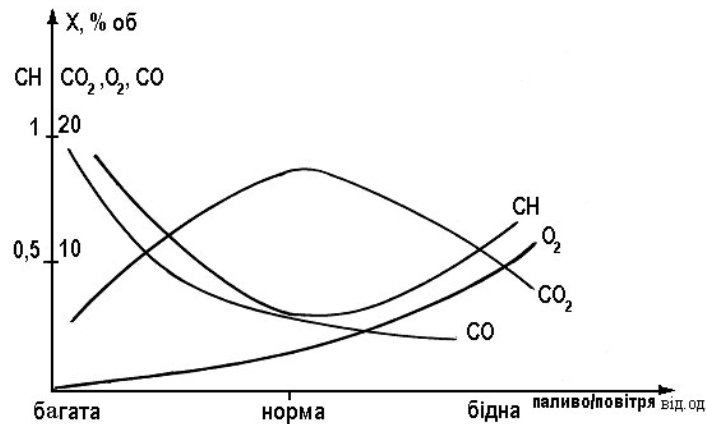


Рис. 3. Характеристична діаграма горіння Освальда для двигуна автомобіля ВАЗ 2106.

При стехіометричному процесі кількість кисню, що надходить разом з паливом у двигун у точності дорівнює його кількості, необхідній для повного згорання палива. При цьому ефективність горіння максимальна, вміст CO автоматично падає, а концентрація CO<sub>2</sub> досягає свого максимального значення. Ступінь вигорання вуглеводнів також максимальна.

Двигуни ж компресійного типу (дизелі) працюють при надлишку повітря. Ступінь стискання паливної суміші в дизелі значно вище, ніж у бензиновому двигуні, хоча й максимальні температури в них однакові - 2500<sup>0</sup> К. Тому умови згорання палива в бензинових і дизельних двигунів різні.

Високий рівень забруднення атмосфери міст вимагає проведення ефективних заходів щодо зниження токсичності відпрацьованих газів автомобільного

транспорту. Всі розвинені країни мають стандарти, що нормують межі викидів шкідливих речовин з відпрацьованими газами. Регулювання двигуна дозволяє не тільки знизити викид шкідливих речовин, але й більш ощадливо витратити паливо, що створює економічну зацікавленість у контролі викидів. З рис. 3 видно, що для діагностики двигуна необхідний багатокомпонентний газовий аналіз. Спектри поглинання газів лежать в ІЧ та в УФ областях спектра. На рис. 4 наведений отриманий нами ІЧ-спектр поглинання газів, що відробили, автомобіля ВАЗ 2106.

Видно, що смуги поглинання вуглеводнів ( $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $CH_4$  й ін.),  $CO_2$  (4,26 мкм),  $CO$  (4,65 мкм), окису азоту

(5,34 мкм) придатні для аналітичних цілей. Правда, інтегральне поглинання в смузі  $NO$  досить слабке внаслідок малої величини коефіцієнта поглинання й низьких концентрацій окису азоту у викиді. Ліній поглинання кисню в ІЧ області взагалі немає. Внаслідок цього для аналізу  $NO$  і  $O_2$  може бути використана УФ область спектра. На рис. 5 наведений отриманий нами спектр поглинання  $NO$ ,  $O_2$  в області 200 нм. Як бачимо, смуги поглинання досить інтенсивні, мають хорошу періодичність структури. Таким чином, реальне створення ІЧ газоаналізаторів для виміру  $CO$ ,  $CO_2$ , вуглеводнів й УФ кореляційних газоаналізаторів для виміру  $NO$  і  $O_2$ .

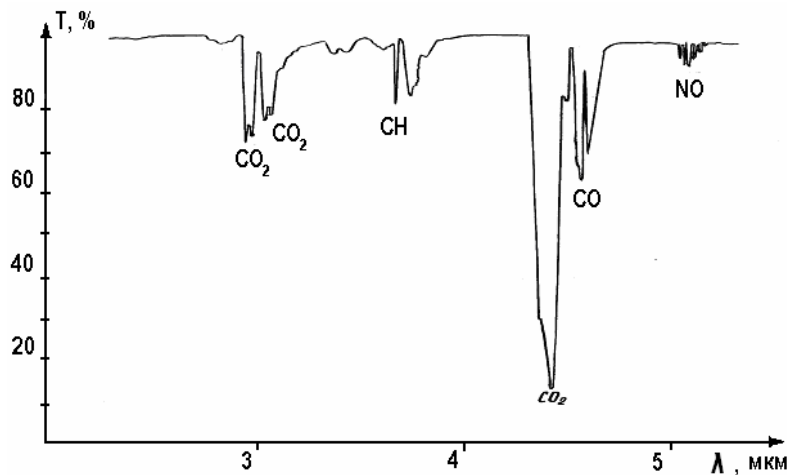


Рис. 4. ІЧ-спектр поглинання газів, що відробили, автомобіля ВАЗ 2106.

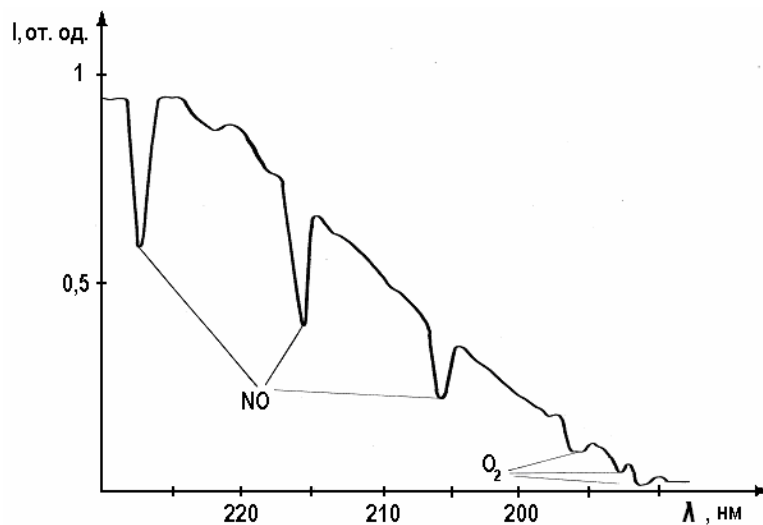


Рис. 5. УФ-спектр поглинання газів, що відробили, автомобіля ВАЗ 2106.

У наш час у нашій країні існує кілька типів двокомпонентних газоаналізаторів для контролю газів, що відробили, автомобілів. Це газоаналізатор 102 ФА-01М для виміру CO у діапазоні концентрацій від 0 до 10% об. з похибкою  $\pm 0,25\%$  об.; вуглеводнів (по гексану) у діапазоні від 0 до 5000 млн<sup>-1</sup> з похибкою  $\pm 100$  млн<sup>-1</sup>; частота обертання валу двигуна від 500 до 10000 хв<sup>-1</sup> з похибкою  $\pm 250$  хв<sup>-1</sup> [69]. Прилад є одноканальним двопроменевим, у якому як приймач випромінювання використовується піроелектричний фотоприймач МГ-30.

Газоаналізатор аналогічного призначення був розроблений у СКБ САТ (АГ2110). Використається однопроменева трьохканальна (опорний канал, канали CO, вуглеводнів). Відмінність складається в більших технічних можливостях (автоматична установка нуля, автоматична калібровка, наявність інтерфейсу, сигналізації придатності). Звичайно, при цьому зросли маса, енергоспоживання й габарити приладу. Останнім часом дрібносерійним виробництвом приладу та його модернізацією займалась ТОВ «Яса» [70].

Двокомпонентний газоаналізатор ГИАМ-29 [71] служить для виміру CO у діапазоні концентрацій 0-10 % об., вуглеводнів у діапазоні 0-0,5% об. і оборотів двигуна. Основна похибка  $\pm 5\%$ . Це двопроменевий двоканальний прилад.

Нами була закінчена розробка діагностичних приладів для контролю відпрацьованих газів двигунів внутрішнього згоряння типу HS-1, які вимірювали концентрації CO, CO<sub>2</sub>, вуглеводнів, відношення паливо/повітря ( $\lambda$  - параметр), обороти колінчатого вала двигуна [72]. Основна увага при розробці приладів приділялося зменшенню втрат світлового потоку при його модуляції й вибору оптимального алгоритму обробки сигналу. Діапазони вимірювань CO, вуглеводнів, обертів двигуна такі ж як і у попередніх приладах; CO<sub>2</sub> - 0,5-15 % об.;  $\lambda$  – параметру – 0,5-2,5. На жаль серійне виробництво приладу не було налагоджене.

Серед закордонних оптичних приладів викидів автотранспорту варто виділити переносні газоаналізатори різних моделей фірми SHENZHEN HUAWENYI TECHNOLOGY CO., LTD (Китай). Найбільш функціональна модель - мікропроцесорний аналізатор SV-5Q для вимірів CO, CO<sub>2</sub>, вуглеводнів (ІЧ метод) O<sub>2</sub>, NO (електрохімічний метод). Крім цього проводиться визначення  $\lambda$ , обертів двигуна, температури масла. Є вбудований мікропринтер [73].

### 3. АНАЛІЗ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ГАЗІВ ТЕПЛОВИХ ЕЛЕКТРОСТАНЦІЙ І ПРОМИСЛОВИХ ПІДПРИЄМСТВ

Гази, що відходять від теплових електростанцій по своєму складу дуже близькі до відпрацьованих газів автомобілів. Однак, це великі енергетичні установки з досить високою температурою горіння. Із цієї причини ступінь згорання палива вища й відповідно вміст шкідливих речовин у викиді, як правило, нижче. Як й у випадку автомобілів, режим горіння повинен бути близький до стехіометричного. Надмірна кількість поданого на спалювання повітря через пальник котла веде до того, що невикористаний кисень і пропорційний об'єм азоту нагріваються полум'ям і викидаються з газами, що відходять, так що надлишкове тепло тратиться в атмосфері з гарячим повітрям у складі димових газів. У протилежному випадку, коли пальник працює з недостатньою кількістю повітря, це приводить до того, що частина вуглеводнів і сажа скидаються в атмосферу, що являє собою безпосередню втрату палива. Для досягнення оптимального режиму горіння необхідний контроль газів, що відходять, по декількох компонентах. Це, насамперед кисень, CO<sub>2</sub>, CO, концентрації яких при різних режимах горіння змінюються відповідно до діаграми на рис. 3. Про температуру горіння в котлі можна судити за концентрацією NO, яка зростає з її збільшенням. Більші концентрації вуглеводнів говорять про неповне



згорання палива. Звичайно, склад газів, що відходять, залежить від тих видів палива, які використовуються. Так, при спалюванні палив, які містять сірку, таких як нафта й вугілля, утворюється діоксид сірки, який майже відсутній у викидах автомобілів. При використанні високо-в'язких рідких палив, що містять 4 % сірки, типова концентрація двоокису сірки в димових газах, що відходять, буде порядку 200-1500 млн<sup>-1</sup> залежно від коефіцієнта надлишку повітря. SO<sub>2</sub> є агресивним і токсичним газом, концентрації якого у викиді досягають 0,6 % об. Є значна кореляція між викидом SO<sub>2</sub> з димовими газами й "кислотним" дощем, що заподіює серйозну шкоду прісноводним озерам, рослинному й тваринному світу. Крім того, спалювання палива зі значною зольністю приводить до відчутних викидів пилу, концентрація якої після попереднього очищення досягає 10 г/м<sup>3</sup>. У табл.2 наведений типовий склад газів, що відходять, ТЕС [74].

Що стосується викидів промислових підприємств, то їхній характер різний і зв'язаний зі специфікою виробництва. Наприклад, при виробництві сірки шляхом спалювання попутного газу H<sub>2</sub>S буде виділятися велика кількість SO<sub>2</sub>, при одержанні азотної кислоти - NO<sub>2</sub> і т.д. Як бачимо, кількість компонентів, які необхідно контролювати при аналізі газів, що відходять від ТЕС і промислових підприємств, досить велика, і завдання створення багатокомпонентних приладів газового аналізу є дуже актуальним.

Аналіз газів, що відходять від ТЕС, як правило, проводиться на ділянці між електрофільтрами й димососом. Тому умови їхнього аналізу (температура, тиск,

швидкість потоку газів) значно відрізняються від умов на виході з димаря. Отже, існує певна неоднозначність в оцінці валового викиду ТЕС. Якщо, наприклад, виміри проводяться за допомогою газоаналізатора, що має систему пробопідготування (тобто умови виміру приводяться до нормального), то отримані значення концентрації виявляються завищеними. Дійсно, тиск газу  $P = nkT$ , де  $n$  - кількість часток в од. об'єму;  $k$  - постійна Больцмана;  $T$  - температура.

Якщо тиск у газоході приблизно дорівнює атмосферному, то  $n = P/k = c/(273+t)^0K$ , де  $c$  - постійна;  $t$  - температура в °С. Тобто, кількість часток в одиниці об'єму зменшується з температурою. Так при  $t = 150$  °С одержимо, що концентрація часток у газоході в 1,4 рази менше, ніж вимірювана при кімнатній температурі.

Проти використання системи пробопідготовки в багатокомпонентних малогабаритних газоаналізаторах говорить і той факт, що деякі аналізовані гази (SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, NO і т.д.) добре розчиняються у воді, а вологи в результаті горіння утвориться досить багато. NO при кімнатній температурі в присутності кисню перетворюється в NO<sub>2</sub>. Таким чином, система пробопідготовки, як правило, включає: ефективне й швидке відділення вологи, яка не повинна контактувати із пробєю при низьких температурах; транспортування гарячої проби безпосередньо до приладу. Таким чином, це досить складний і громіздкий пристрій. Внаслідок цього, для аналізу газів, що відходять від ТЕС все частіше створюються прилади з відкритою кюветою, і виміри проводяться безпосередньо в газоході.

Таблиця 2

### Основні компоненти газів, що відходять теплових електростанцій [74]

Гази ТЕС	Формула	Типова концентрація
Діоксид вуглецю	CO <sub>2</sub>	12-18 % об.
Оксид вуглецю	CO	0-50 млн <sup>-1</sup>
Вуглеводні	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	0-1500 млн <sup>-1</sup>
Оксид азоту	NO	100-700 млн <sup>-1</sup>
Діоксид азоту	NO <sub>2</sub>	0-100 млн <sup>-1</sup>
Кисень	O <sub>2</sub>	1-5 % об.
Азот	N <sub>2</sub>	62-80 % об.
Діоксид сірки	SO <sub>2</sub>	0-3000 млн <sup>-1</sup>
Пари води	H <sub>2</sub> O	4-14 % об.

В ЗАТ «Украналіт» розроблений багатокомпонентний мікропроцесорний газоаналізатор 305ФА-02 для безперервного виміру CO, NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, у діапазоні концентрацій: CO – (0-15) г/м<sup>3</sup>; NO – (0-2) г/м<sup>3</sup>; NO<sub>2</sub> – (0-0,5) г/м<sup>3</sup>; SO<sub>2</sub> – (0-10) г/м<sup>3</sup>. Основна наведена похибка ±10%. Це ІЧ газоаналізатор на основі вузькополосних інтерференційних світлофільтрів [75].

Фірма Cerex Monitoring Solutions, LLC (США) пропонує УФ спектрометри UV3000 з ПЗС матрицею на 2048 елементів для аналізу відпрацьованих газів ТЕС як в режимі просвічування димаря, так в режимі відкритої кювети, встановленої в середині димаря. Аналізований спектральний діапазон (185-400) нм. Можливий широкий діапазон концентрацій за рахунок зміни довжини оптичного шляху, так і велика кількість аналізованих компонентів [76].

Газоаналізатори Laser Gas II Monitor фірми Norsk Elektro Optikk AS (Норвегія) [77] являють собою лазерні абсорбційні аналізатори. В якості лазера використовується напівпровідниковий лазер, який працює у ближній ІЧ області (~6000 см<sup>-1</sup>). Оскільки інтенсивних ліній поглинання газових компонентів в цій області немає, то використовуються обертони основних ліній, які є дуже слабкими. Тому для підвищення чутливості аналізу використовується метод другої похідної. Вузька лінія випромінювання лазера сканується з високою частотою в області спектра поглинання і корисний сигнал детектується за допомогою фотоприймача й синхронного детектора, настроєного на другу гармоніку частоти модуляції. Діапазон вимірюваних концентрацій в середньому 0-1 млн<sup>-1</sup> при оптичному шляху (ширині димаря) (0,5-20) м; 0-10 млн<sup>-1</sup> при оптичному шляху (0,1-1) м. Дрейф нуля 2% за 24 години роботи, похибка вимірів ±20%. Прилад дозволяє вимірювати практично всі газові компоненти, присутні у відпрацьованих газах.

У нашій організації були розроблені УФ газоаналізатори з відкритою кюветой

ФГ01-1 для виміру SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, NO [78]. Робота приладів базується на Фур'є-аналізі електричного сигналу, що знімає з фотоприймача, при швидкому скануванні синусоїдальної структури УФ спектра поглинання SO<sub>2</sub>, NO, NH<sub>3</sub> [79, 80]. Відмінною рисою приладу є можливість багатокомпонентного газового аналізу без заміни спектрального корелятора. Основні технічні характеристики приладів - діапазони вимірів, млн<sup>-1</sup>: SO<sub>2</sub> - (0-8000); NO – (0-1000); NH<sub>3</sub> – (0-1000). Основна похибка ± 5%. Було налагоджене дрібносерійне виробництво приладів.

#### 4. КОНТРОЛЬ АТМОСФЕРНОГО ПОВІТРЯ НА ТРАСАХ

Аналіз газових компонентів поглинання на довгих трасах можна реалізувати за допомогою традиційних джерел випромінювання або лазерних (з фіксованою довжиною хвилі, що сканується). При цьому аналізатор випромінювання розташований або на іншому кінці траси або поруч із джерелом випромінювання, а на іншому кінці траси перебуває відбивач, для повернення випромінювання назад в аналізатор.

Як уже зазначалося вище, контроль на трасі дає усереднене значення концентрації забруднювача, тобто загальне представлення про забруднення контрольованого простору на відміну від локальних приладів, коли концентрація в місці відбору проби залежить від процесів переносу й дифузії. Таке загальне представлення про загазованість, наприклад, виробничих приміщень необхідне, зокрема, при визначенні витоку будь-якого газу з технологічного або іншого устаткування, різних трубопроводів.

Це можуть бути холодильні установки, з яких можливий витік NH<sub>3</sub>, високовольтні установки з елегазовим (SF<sub>6</sub>) наповнювачем, нафтопроводи в приміщеннях для переробки нафти, з яких можливі витоки газових компонентів нафти. Самі місця витоків визначаються, звичайно, за допомогою відповідних течешукачів. Але зафіксувати факт витоку розумніше

трасовим вимірником, оскільки відпадає необхідність установки великої кількості локальних приладів контролю в можливих місцях витоків. Верхня границя діапазону вимірюваних концентрацій таких приладів становить величину 3-5 ГДК. Значення ГДК деяких забруднювачів атмосферного повітря в населених зонах і робочих зонах наведені в табл. 3 [81, 82].

Як бачимо, значення концентрацій досить значні й для досягнення необхідної чутливості можна обмежитися довжиною траси порядку декількох десятків метрів у випадку робочої зони й сотні метрів для жилої.

У випадку невеликої довжини траси найбільш привабливим є спектральний діапазон 200-300 нм. У цьому діапазоні немає фонового світла, тому що сонячне випромінювання з довжиною хвилі менш 300 нм поглинається озоновим шаром у верхніх шарах атмосфери, а поглинання випромінювання іншими складовими атмосферного повітря дуже незначне. У цій же області лежать смуги поглинання таких забруднювачів як  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}$ , деяких органічних речовин. Існує також необхідна елементна база - дейтерієві лампи з максимумом випромінювання в області 220-230 нм, ФЕП, нечутливі до сонячного випромінювання.

В нашій організації був розроблений трасовий аналізатор  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$ , що складається з освітлювача на основі дейтерієвої лампи ДДС-30, вимірювального пристрою, у якому інтерферометр Фабрі-Перо використовується в якості спектрального корелятора, і блоку системи реєстрації [83]. Робочий спектральний діапазон аналізатора 200-230 нм, що забезпечує відсутність фонового світла. Діапазон вимірюваних концентрацій приладу  $0,1\text{-}50 \text{ млн}^{-1}$  на трасі 50 м. Інструментальна похибка  $\pm 5\%$ . Довжина траси до 50 м.

Трасовий аналізатор  $\text{CO}$  в атмосферному повітрі ФГЛТ02-1 [84] являє собою лазерний прилад на основі напівпровідникового лазера  $\text{PbSSe}$ , охолоджуваного рідким азотом, частота якого сканується в межах однієї лінії поглинання  $\text{CO}$ . Випромінювання лазера за допомогою приймально-передавального телескопа Ньютона направляється на трасу, відбивається від відбивача й фокусується за допомогою того ж телескопа на фотоопір  $\text{GeAu}$ . Сигнал, що детектується обробляється за допомогою системи реєстрації, яка виділяє за допомогою строб імпульсів корисний сигнал, що відповідає крилам лінії поглинання  $\text{CO}$  й її максимуму.

Таблиця 3

**Гранично припустимі концентрації шкідливих речовин населених пунктів і робочої зони [81, 82]**

Речовина	Формула	Значення ГДК, $\text{мг/м}^3$		
		Населених пунктів		робочих зон
		максимальна разова	Середньодобова	
Азоту діоксин	$\text{NO}_2$	0,085	0,085	2
Аміак	$\text{NH}_3$	0,2	0,2	20
Ацетон	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	0,35	0,35	200
Озон	$\text{O}_3$	0,16	0,03	0,1
Сірководень	$\text{H}_2\text{S}$	0,008	0,008	10
Сірки діоксин	$\text{SO}_2$	0,008	0,008	10
Хлор	$\text{Cl}_2$	0,1	0,03	1
Вуглецю діоксин	$\text{CO}_2$	-	-	-
Вуглецю оксид	$\text{CO}$	3,0	1,0	20

Діапазон вимірюваних концентрацій  $\text{CO}$  за допомогою ФГЛТ02-1  $10\text{-}10 \text{ млн}^{-1}\cdot\text{м}$ , похибка вимірювань  $\pm 20\%$ , довжина траси до 400 м.

Фірма Cerex Monitoring Solutions, LLC (США) пропонує трасові моностатичні УФ аналізатори Cerex Sentry-MS з оптичною довжиною траси до 2 км; бістатичні Cerex

UV Sentry з довжиною оптичної траси до 1 км; бістатичні ІЧ Фур'є-аналізатори The Cerex AirSentry з довжиною оптичної траси до 1 км. Можливий: широкий діапазон концентрацій за рахунок зміни довжини оптичного шляху; велика кількість аналізованих компонентів [76].

Трасовий бістатичний аналізатор LaserGas™ II Open Path Monitor фірми Norsk Elektro Optikk AS (Норвегія) [77] дозволяє аналізувати велику кількість газових компонентів з хорошою селективністю і чутливістю. Довжина траси до 1 км.

## 5. МЕТРОЛОГІЧНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ПРИЛАДІВ ГАЗОВОГО АНАЛІЗУ

Традиційне метрологічне забезпечення приладів газового аналізу полягає в передачі одиниці виміру від газоаналітичних установок вищої точності (ГУВТ), наявних у ДП „Укрметртестстандарт” й в інших метрологічних інститутах, до робочих засобів виміру [85]. Проте, у наш час існує ряд проблем пов'язаних з метрологічним забезпеченням приладів газового аналізу при їхньому випуску з виробництва й експлуатації. Справа в тому, що передача одиниці виміру від ГУВТ до робочих приладів газового аналізу при їх градуванні, атестації й повірці здійснюються, як правило, за допомогою перевірочних газових сумішей (ПГС), які випускаються обмеженим колом організацій по ТУ У 50.12.001-92 [86]. Однак складності з одержанням ПГС, жорсткі умови їхнього транспортування й зберігання, незначний строк придатності створюють значні труднощі при метрологічному забезпеченні цих засобів виміру. Із цієї причини й у зв'язку зі швидким збільшенням парку газоаналітичних приладів, кількістю вимірюваних газових компонентів багато організацій освоюють випуск ПГС. Для аналітичного контролю ПГС необхідні зразкові прилади газового аналізу. Найбільш універсальними й достовірними засобами аналітичного контролю є інтерферометри

й лазерні газоаналізатори. У першому випадку концентрація компонентів у ПГС визначається за величиною її показника заломлення. Показник заломлення є фізичною константою, значення якої для багатьох газів визначено з великим ступенем точності. У другому випадку, оскільки лазерне випромінювання є строго монохроматичним (використовується як еталон при перевірці спектральних параметрів різних приладів), не доводиться сумніватися в зміні спектральних параметрів лазерного газоаналізатора. Тобто коефіцієнт поглинання певного газу на стандартній довжині хвилі стабілізованого по частоті лазера (наприклад, He-Ne лазера стабілізованого по лінії поглинання  $\text{CH}_4$  або  $\text{J}_2$ ;  $\text{CO}_2$  лазера, стабілізованого по  $\text{SF}_6$ ) є також фізичною константою. Із цієї причини використання цих двох типів приладів як зразкових засобів вимірів, на мій погляд, найбільш перспективно. Спочатку охарактеризуємо ситуацію, що склалася з інтерферометричними приладами.

У країнах співдружності порівняно давно серійно виготовляється ряд лабораторних інтерферометрів, призначених для контролю газових сумішей. Прилади цього типу (інтерферометри ІПП-1, ІПП-2, ЛІР-1) [87] побудовані за схемою Релея, а переносний інтерферометр ЛІ-5 - за схемою Жамена [88]. Метод виміру заснований на візуальному вимірі зсуву інтерференційного поля в білому світлі щодо нерухомої опорної інтерференційної картини, або щодо шкали, розміщеної у фокальній площині об'єктива зорової труби. Природно, що точність вимірів у цьому випадку не велика.

Існують й автоматичні інтерферометри для виміру концентрації газів. Так, розроблений стаціонарний аналізатор метану СОМ-1, базується на безперервному спостереженні за зсувом білої ахроматичної смуги в інтерферометрі Жамена методом оптичної компенсації [89]. Компенсатор Жамена пов'язаний з валом реверсивного двигуна, що входить у систему, що стежить. При зміні концентрації газу інтерференційна картина переміщається щодо двох фотоприймачів,

включених за диференціальною схемою. Сигнал неузгодженості з фотоприймачів через підсилювач подається на реверсивний двигун і той повертає компенсатор Жамена до повернення інтерференційної картини у вихідне положення. Показчик концентрації газу пов'язаний з рухливим компенсатором Жамена.

За аналогічною схемою побудований газовий детектор моделі RI 762 (фірма Рикен, Японія) [90]. Оптичний блок детектора термостабілізований. Він використовується для аналізу близько 80 різних газів. Похибка виміру  $\pm 5\%$ . Для одержання селективності вимірів використовується 12-канальний селектор. Прилади подібного типу є незамінними для атестації ПГС. Причому, шкала детектора може бути відградуйована по кожному з газів, а для можливості виміру інших газів застосовуються перевідні графіки, перевідні коефіцієнти.

У СКБ ЗАТ м. Ужгород був розроблений зразковий інтерферометр для атестації перевірочних газових сумішей ФГ 1206-3 [91], схемні рішення якого подібні до інтерферометра СОМ-1, однак у ньому передбачена цифрова індикація результатів виміру, можливість перемикання масштабного коефіцієнта для індикації концентрацій різних газів, термостатування оптичного блоку. Все це стало можливим за рахунок використання нових технічних рішень [92-97] і дозволило зменшити похибку вимірів до  $\pm 2\%$ . Вага приладу в стандартному каркасі не більше 30 кг. У наш час прилади застосовуються на багатьох підприємствах й організаціях для атестації ПГС.

Нами був розроблений з використанням схеми Жамена зразковий інтерферометр ФГ1207, у якому спостереження за положенням центральної інтерференційної смуги здійснювалось за допомогою позиційно чутливої фотодіодної лінійки (надалі ПЗС лінійки). ПЗС лінійка установлена таким чином, щоб центральний максимум інтерференційної картини при відсутності аналізованого газу перебував у її центрі.

Інтерференційні прилади дозволяють

визначити концентрацію аналізованого газу в будь-якому газі-розріджувачі. Для цього в порівняльній кюветі інтерферометра міститься газ-розріджувач (наприклад, повітря, азот, водень і т.д.).

Первинна повірка інтерферометричних газоаналізаторів при випуску з виробництва звичайно проводиться перевірочними газовими сумішами. Однак в експлуатації прилади повіряються манометричним способом. Суть його полягає в створенні еквівалентного тиску чистого повітря в робочій камері, при якому зміна показника заломлення повітря буде еквівалентна присутності в ньому певної концентрації досліджуваного газу [98].

Відсутність труднощів з передачею одиниці виміру за допомогою манометричного способу й універсальність інтерферометричних газоаналізаторів (можливість виміру будь-якого газу) роблять прилад незамінним при атестації ПГС, що випускаються у заводських умовах, лабораторіях, тобто як зразковий засіб вимірювань.

У випадку використання лазерних джерел випромінювання в зразкових газоаналітичних приладах ситуація трохи відмінна. Дійсно, внаслідок високої монохроматичності лазерного випромінювання можливе застосування для калібрування й перевірки приладів нейтральні послаблювачі зі стабільним у часі пропусканням. Найкраще застосовувати оптично однорідні матеріали (скло, кристали) з певним пропусканням. У протилежному випадку можливі додаткові втрати випромінювання внаслідок інтерференції на неоднорідностях. Величина пропускання оптичного матеріалу визначається його коефіцієнтом поглинання на лазерній довжині хвилі, розсіюванням, відбиттям від границь матеріал - повітря. Наприклад, нами в лазерному газоаналізаторі вуглеводнів ГЛА1121 у якості нейтральних послаблювачів використалося скло БК6 різної товщини [99].

В ЗАТ "Украналіт" м. Київ розроблений зразковий газоаналізатор вуглеводнів на базі серійного лазерного газоаналізатора

323ЛА03. У приладі використовується He-Ne лазер, що генерує довжину хвилі  $\lambda=3,3922$  мкм. У наш час прилад перебуває у ВНИИМ ім. Д.І.Менделєєва (м. Санкт-Петербург, Росія) й використовується як вторинний еталон.

При збереженні традиційної перевіркової схеми відмовитися від ПГС при первинній повірці неможливо. Необхідно відзначити, що існування хімічних речовин як еталонів певної концентрації істотно стримує прогрес у підвищенні точності газоаналітичних вимірів, створює труднощі при повірці приладів.

Використання лазерів як джерела випромінювання дає можливість визначити концентрацію як величину пропускання на заданій довжині хвилі генерації лазера заданого шару речовини. Наприклад, 1% об.  $\text{CH}_4$  можна визначити як величину пропускання, рівну 0,36 % при товщині шару  $\text{CH}_4$  10 см на довжині хвилі генерації 3,3922 мкм He-Ne лазера. Передачу ж одиниці виміру концентрації можна здійснити нейтральними атесто-

ваними послаблювачами. При цьому похибка виміру виявиться на рівні похибки виміру електричних величин, тобто існуючі метрологічні параметри газоаналізаторів покращаться при цьому приблизно на один порядок.

## ВИСНОВКИ

Отже, у цій статті:

- розроблена класифікація оптичних приладів газового аналізу, описані різні типи газоаналізаторів; основна увага приділена приладам на основі абсорбції випромінювання;

- визначені основні тенденції розвитку абсорбційних приладів;

- зазначені науково-технічні проблеми, пов'язані із забрудненням атмосферного повітря викидами автотранспорту, теплових електростанцій, промисловими підприємствами;

- розглянуті проблеми метрологічного забезпечення приладів газового аналізу.

## Література

1. Спектроскопия комбинационного рассеяния света в газах и жидкостях. Под. ред. А. Вебера. - М.: Мир, 1982. - 373 с.
2. Современные проблемы спектроскопии комбинационного рассеяния света. Под. ред. М.М. Сушинского. - М.: Наука, 1978. - 303 с.
3. Brinkman U. Air pollution studies using laser // Laser 75: Opto-Electr. Conf. Proc. Ed. W.Waidelich - Munich, 1975. - P. 268-270.
4. Ахманов С.А., Коротеев Н.И. Спектроскопия рассеяния света и нелинейная оптика, нелинейно-оптические методы активной спектроскопии комбинационного и релеевского рассеяния // УФН. - 1977. - Т.123, N 3. - С. 405-471.
5. Hall R.I., Eckbreth A.C. Coherent Antistokes Raman Spectroscopy: Application to Combustion Diagnostics // Laser Applications. Ed. J. Ready. - New-York (Academic) - 1984. - V.5. - P. 114 - 118.
6. Ахманова М.В., Бункин А.Ф., Иванов С.Г. Возможности метода когерентной активной спектроскопии комбинационного рассеяния света (КАСКР) для анализа газовых смесей // Тезисы докладов 1 Всесоюзной конференции по анализу неорганических газов. - Л., 1983. - С. 60.
7. Лазерное флуоресцентное детектирование единичных атомов / В.И. Балыкин, В.С. Летохов, В.И. Мишин, Р.А. Семчишен // Письма в ЖЭТФ. - 1977. - Т.26, N6. - С. 492-495.
8. Birnbaum M. Laser Excited Fluorescence Techniques in Air Pollution Monitoring // Modern Fluorescence Spectroscopy. - V.1. Ed. E.L. Vehry. - New-York - 1976. - P. 121-157.
9. Аналитическая лазерная спектроскопия. Пер. с англ. / К. Сакчи, О. Звелто, К. Лакуя и др.; Под. ред. Н. Омонетто - М.: Мир, 1982. - 606 с.
10. Спектральный анализ неорганических газов / В.М. Немец, А.А. Петров, А.А. Соловьев. - Л.: Химия. 1988-240 с.

11. Лейте В. Определение загрязнителей воздуха в атмосфере и на рабочем месте: Пер. с нем. - Л.: Химия, 1980. - 340 с.
12. Брейслер П.И. Оптические абсорбционные газоанализаторы и их применение. - Л.: Энергия, 1980. – 164 с.
13. Багданскис Н.И., Букреев В.С., Жижин Г.Н., Попова М.Н. Инфракрасные спектрометры высокого разрежения // Современные тенденции в технике спектроскопии: Под ред. С.Г. Раутиана. – Новосибирск: Наука, 1982. - С. 153-212.
14. Okamoto T., Kawata S., Minami S.A. Photodiode Array Fourier Transform Spectrometer Based on a Birefringent Interferometer // Appl. Spectros. - 1986. - V.40, N 5. - P. 691-695.
15. Wiens R.H., Zwick H.H. Trace gas detection by correlation spectroscopy // Infrared correlation and Fourier transform Spectroscopy / Mattson J.S., Mark H.B. Mac Donald H.G.-Marcel, Dekker, New-York. - 1977. - P. 119-190.
16. Зейдель А.Н., Островская Г.В., Островский Ю.А. Техника и практика спектроскопии. - М.: Наука, 1976-392 с.
17. А.с. 1156457 СССР, МКИ G01N 21/45. Оптический измеритель концентрации газа / Г.М. Хапланов, Т.Г. Сизенко, В.Н. Остахов (СССР). - N 3442121/18-25; Заявлено 29.05.82; ДСП - 6 с.
18. Seres 100. Интерференционный спектрометр с избирательной модуляцией. Непрерывное измерение содержания газов в местах их выделения SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NO<sub>2</sub>, NO и пр. Seres. Z.J. Daix en Provence - p. 2; 29 с. Франция.
19. Дистанционный анализ содержания загрязняющих атмосферу газов методами корреляционной спектроскопии. В.Л. Голдовский, В.Р. Козубовский, О.Д. Крайслер и др. // Тезисы докладов XIX Всесоюзного съезда по спектроскопии. – Томск, 1983. - ч.V. - С. 103-104.
20. Пат. 2555747 Франция МКИ G01N 21/45. Detecteur interferometrique de gaz / G. Fortunato (Франц.) - N 8319010; Заявлено 29.11.83; Оpubл. 31.05.85. – 8 с.
21. Корреляционные спектрометры на основе перестраиваемых многочастотных фильтров и лазеров. В.Л. Голдовский, В.И. Кравченко, О.Д. Крайслер и др. Киев: 1985 (Препринт // Ин-т физики АН УССР: 28) - 46 с.
22. Пат. 3.518.002 США: МКИ G01J 3/42. Spectrometer / Barringer A.R., Schock J.P. (Канада), - N 654202; Заявлено 18.07.67; Оpubл. 30.06.70 - 12 с.
23. Bottema M., Plummer W., Strong J. Water Vapor in the Atmosphere of Venus // Astrophys J. - 1964. - V.139. - P. 1021-1022.
24. Kay R.B. Absorption spectra apparatus using optical correlation for the detection of trace amounts of SO<sub>2</sub> // Appl. Opt. - 1967. - V.6, N4. - P. 776-778.
25. Perrner S.S., Sulzmann K.G.P., Chen H.K. Tunable – Laser Derivative Spectroscopy on Spectral Lines with Combined Doppler and Collision Broadening // J. Quant. Spectrosc. Radiant. Transfer. - 1973. - V.13. - P. 705-707.
26. Differential optical absorption spectroscopy system used for atmospheric mercury monitoring / H. Edner, A. Sunesson, S. Svanberg, L. Uneus, S. Wallin // Appl. Optics. - 1986. - V.25, N 3. - P. 403-409.
27. Newcomb G.S., Millan M.M. Theory, Applications and Results of the Long-Line Correlation Spectrometer // IEEE Transact Geoscience Electr. - 1970. - V. GE-8, N 3. - P. 148-157.
28. Разумов В.А., Звягинцев А.М. Неселективное ослабление света в атомно-абсорбционном и атомно-флуоресцентном анализе // ЖПС. - 1979. - Т.31, N 3 - С. 381-394.
29. Platt U., Perrner D., Patz H.W. Simultaneous Measurement of Atmospheric CH<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> by Differential Optical Absorption // J. Geophys. Res. - 1979. - V.84, N C10. - P. 6329-6335.
30. Новиков В.А., Свешников Г.Б., Слонов В.Г. Резонансно-дифференциальный метод детектирования молекулярного йода в атмосфере // ЖПС. - 1986. - Т.44, N 3. - С. 469-474.

31. Platt U., Perner D. Measurement of Atmospheric Trace Gases by Long Path Differential UV / Visible Absorption Spectroscopy / Opt. and Laser Remote Sensing. Springer Series in Optical Sciences. – Berlin, 1983. - P. 97-105.
32. А.с. 1518732 СССР МКИ G01N 21/61. Корреляционный газоанализатор / В.Л. Голдовский, В.И. Стецович, А.Ю. Заяц (СССР) - N3864818/24-25; Заявлено 11.03.85; Опубликовано 30.10.89. Бюл. N40 - 4 с.
33. Золотарев В.М. Исследование свойств материалов в области поверхностного слоя методом спектроскопии внутреннего отражения: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. - Л., 1981. - 461 с.
34. Kreuzer L.B. Ultralow gas concentration infrared absorption Spectroscopy // J.Appl.Phys. - 1971. - V.42. N 9. - P.2934-2943.
35. Melugailis J., Moradian A. Tunable Semiconductor Diode Lasers and Applications // Laser Applications to Optics and Spectroscopy: Ed.S.Jacobs, M.Sargent III, J.F.Scott, M.O.Scully. - London, Amsterdam, Don Mills, Ontario, Sydney, Tokyo: Addison-Wesley Publishing Company. - 1975. - P. 1-51.
36. Бурмистров А.Ч., Попов А.И. Исследование чувствительности внутрирезонаторного метода определения малых оптических потерь в газовом лазере непрерывного действия // ЖПС.- 1982. - Т.37, N2. - С. 205-209.
37. Enhancement of absorption spectra by dye-laser quenching / N.C. Peterson, M.J. Kurylo, N. Braun, A.M. Bass, R.A. Keller // J.Opt.Soc.Amer. - 1971. - V.61.N 6. - P. 746-750.
38. Летохов В.С. Проблемы лазерной спектроскопии // УФН. - 1976. - Т.118, N2. - С. 119-250.
39. Белоконь М.В. Применение лазеров на красителях различных типов для внутрирезонаторной спектроскопии. Авторефер. дис. ... канд.физ.-мат.наук - Минск, 1978 - 17 с.
40. А.с. 1017978 СССР. МКИ G01N 21/41. Способ определения показателя преломления твердых сред / Б.И. Молочников (СССР) – N 3333306/18-25; Заявлено 21.08.81; Опубликовано 15.05.83; Бюл. N 18. - 4 с.
41. А.с. 1286961 СССР МКИ G01N 21/45. Двухчастотный интерферометрический рефрактометр / Г.Г. Соколов (СССР) – N 3877864/31-25; Заявлено 03.04.85; Опубликовано 30.01.87; Бюл. N 4. - 4 с.
42. Фридрих Д.М. Фазовые методы в спектроскопии поглощения / Сверхчувствительная лазерная спектроскопия: Пер. с англ. / Под ред. Д. Клайджера. - М.: Мир, 1986. - С. 376-411.
43. Fung K.N., Lin H.B. Trase gas detection by laser intracavity photothermal spectroscopy // Appl.Optics. - 1986. - V.25, N 5. - P. 749-752.
44. Мелфи С.Х. Дистанционное зондирование для управления качеством воздуха // Лазерный контроль атмосферы: Пер. с англ. / Под ред. Э.Д. Хинкли. - М.: Мир, 1979. - С. 22-44.
45. Возможности определения концентрации SO<sub>2</sub> и NO<sub>2</sub> в атмосфере по спектрам пропускания солнечного излучения // О.Д. Крайслер, В.Л. Голдовский, Ю.А. Шкуренко, В.Р. Козубовский // Оптика и спектр.-1981. - Т.51, N 4. - С. 557-579.
46. Голдовский В.Л., Крайслер О.Д., Козубовский В.Р. Дистанционный анализ SO<sub>2</sub> методом корреляционной спектроскопии // ЖПС. - 1983. - Т.39, N 3. - С. 494-496.
47. Remote Sensing of Ervironment /Ed by J.Lintz, D.S.Simonett - London, Amsterdam, Don Mills, Ontario, Tokyo, Sudney: Addron - Nesley Publishing Comp.Inc. 1976. - 694 p.
48. Кабашников В.П., Курсков А.А. Теоретические исследования метода корреляционной спектроскопии. – Минск, 1984 (Препринт // Ин-т физики АН БССР: 336) - 53 с.
49. Inaba H., Kobayasi T. Laser-Raman Radar // Optoelectronics. - 1972. - V.4. N 4. - P. 101-123.
50. Ward T.H., Zwick H.H. Gas cell correlation spectrometer Gaspec // Appl.Opt. - 1975. - V.14, N12. - P. 2896-2904.



51. Лазер комбинационного рассеяния для анализа промышленных загрязнений атмосферы. Ю.Г.Вайнер и др. // Квант. электрон. - 1979. - Т.6, N 3. - С. 494-499.
52. Хаттатов В.У. Лазерные методы исследования малых газовых составляющих атмосферы // Лазерные абсорбционные методы анализа микроконцентраций газов: Сб. науч. трудов: МИФИ / Под ред. В.М. Колобашникова, А.И. Попова. - М.: Энергоатомиздат, 1984 - С. 62-77.
53. Галактионов В.В. Разработка метода определения окиси углерода в атмосфере с помощью полупроводниковых лазеров: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Долгопрудный, 1985 - 20 с.
54. Uchino O., Maeda M., Hirono M. Applications of Excimer Laser to Laser-Radar Observations of the Upper Atmosphere // JEEE J. Quant. Electron. - 1979. - V.QE-15. N 10. - P. 1094-1107.
55. Mobile Lidar System for Environmental Probing / K.Fredriksson, B.Galle, K.Nyston, S.Svanberg // Appl.Optics. - 1981. - V.20. - P. 4181-4189.
56. Murray E.R., Van der Laan J.E. Remote measurement of ethylene using a CO<sub>2</sub> differential-absorption lidar // Appl.Opt. - 1978. - V.17. N5. - P. 814-817.
57. Grant W.B. He-Ne and cw CO<sub>2</sub> laser long-path systems for gas detection // Appl.Optics. - 1986. - V.25, N5. - P. 709-749.
58. Abrean V.J. Lidar From Orbit // Optical Engineer. - 1980. - V.19. - P. 489-493.
59. Козубовский В.Р., Перчи З.И., Романко Г.Д. Использование лазеров для анализа степени загрязнения атмосферы // Квант. электрон. Киев. - 1980. - N18. - С. 86-107.
60. Жижин Г.Н., Попова М.Н. Методы инфракрасной спектроскопии высокого разрешения для исследования атмосферных газов // Спектроскопические методы исследования атмосферных газов: Сб. науч. трудов. Вильнюс. ИФ АН Лит.ССР. - Вильнюс, 1977. - С. 30-175.
61. Remote Plume Measurements by use of Correlation Spectrometer and a Differential Absorption Lidar / A.A.Huang, E.C.Ellis, L.V.Games et al. // Science of Total Environ. - 1983. - V.29. - P. 87-99.
62. Уорк К., Уорнер С. Загрязнение воздуха. Источники и контроль: Пер. с англ. / Под ред. Е.Н. Теверовского. - М.: Мир, 1980. - 539 с.
63. Дмитриев М.Т., Китровский Н.А. Исследование состава выхлопных газов автомобилей, как атмосферных загрязнителей // Гигиена и санитария. - 1986. - N11. – С. 48-52.
64. Фельдман Ю.Т. Гигиеническая оценка автотранспорта как источника загрязнения атмосферного воздуха - М.: Медицина, 1975. – 159 с.
65. Исидоров В.А. Органическая химия атмосферы / Под ред. Б.В. Йоффе. - Л.: Химия, 1985. - 264 с.
66. Звонов В.А. Токсичность двигателей внутреннего сгорания. - М.: Машиностроение, 1973. - 200 с.
67. Black F.M., High L.E., Lang J.M. Composition of Automobile Evaporative and Tailpipe Hydrocarbon Emissions // J.Air Pollut.Control.Assoc. - 1980. - V.30. N11. - P. 1217-1221.
68. Проблемы загрязнения окружающей среды. Загрязнение атмосферы отработавшими газами автомобилей / ВЦП - N А-10963.-М.: 25.5.77. - 47 с. ил. - Пер. ст. Танака Х., Китура Е. из журн.: Дзидосягидзюцу, 1976. - Т.30. N 6. - С. 516-525.
69. Газоанализатор 102ФА-01М // Проспект ЗАТ«Аналитприлад», м.Київ. – Режим доступа до проспекту: [http://www.analit.kiev.ua/index.php?option=com\\_content&task=view&id=28&Itemid=69](http://www.analit.kiev.ua/index.php?option=com_content&task=view&id=28&Itemid=69)
70. Инфракрасный газоанализатор (СО, СН, n) АГ2110 // Проспект ООО «Яса Ltd» г. Ужгород. - Режим доступа до проспекту: [http:// www.yasaltd.com](http://www.yasaltd.com).
71. Прибор для карбюраторных двигателей ГИАМ-29 // Проспект ПО «Аналитприбор» г.Смоленск. - Режим доступа до проспекту: <http://www.analytpribor.ru/?page=28>.
72. Приборы для контроля выбросов автотранспорта / В.Р. Козубовский,

- В.П. Баранник, А.В. Кольченко и др. // Приборы и системы управления. - М.: Машиностроение, 1993. - N7. - С. 26.
73. SV-5Q Automobile Exhaust Gas Analyzer // Проспект Shenzhen Huawenyi Technology CO; Ltd. Режим доступа до проспекту: <http://www.huawenyitech.com/sdp/419941/4/pl-2325239/0.html?qs=SV-5Q>
74. Jutila J.M. Guide to Selecting Stack Monitors // Instrum.Technology, JSA - 1980. - N11. - P. 43-50.
75. Многокомпонентный газоанализатор «305ФА02» // Проспект ЗАТ «Аналітприлад», м.Київ. – Режим доступа до проспекту: <http://www.ukranalyt.com.ua/mars.htm>
76. The Cerex UV3000 // Проспект Cerex Monitoring Solutions LLC. Режим доступа до проспекту: <http://www.cerexms.com/products/uv3000.html>
77. Laser Gas II Monitor // Проспект NEO Monitors AS. Режим доступа до проспекту: <http://www.neomonitors.com/products/>
78. Приборы для диагностики ТЭС и промышленных предприятий / В.П. Баранник, С.С. Деренак, В.Р. Козубовский и др. // Приборы для экологии - 92: Тезисы докладов конференции. - Ужгород, 1992 - С. 43-44.
79. Козубовский В.Р. Дисперсионные приборы с использованием Фурье-анализатора // Оптика и спектроскопия. - 1995. - Т.79, N4. - С. 686-699.
80. Патент на корисну модель №35078 UA, МПК G01N 21/33. Оптичний датчик газу / В.Р. Козубовський (UA). - Опубл.26.08.2008, Бюл. N16 - 6 с.
81. Перегуд Е.А., Горелин Д.О. Инструментальные методы контроля загрязнения атмосферы. - Л.: Химия, 1981 - 384 с.
82. Симонов В.А., Нехорошева Е.В., Заверовская В.А. Анализ воздушной среды при переработке полимерных материалов. - Л.: Химия, 1988 - 224 с.
83. Козубовский В.Р. Новый спектральный коррелятор для газового анализа // ЖПС. - 1986. - Т.45, N3. - С. 359-364.
84. Прибор ФГЛТ 02-1. Техническое описание и инструкция по эксплуатации ДБВ 2.840.006 ТО. Утв. СКБ средств аналитической техники / Разраб. СКБ средств аналитической техники. - Ужгород, 1983. - 38 с.
85. Забезпечення єдності вимірювань фізико-хімічних та оптико-фізичних величин: ХИММЕТ-3-2008: Матеріали III міжнародної науково-практичної конференції / уклад.: М.С. Рожнов, М.М. Урда – К.: [ТОВ „АВЕГА”], 2008. – 292 с.
86. Стандартні зразки складу – повірочні газові суміші ТУ 50.12.України 001-92.
87. Оптикоелектронные приборы для научных исследований / Л.А. Новицкий, А.С. Гоменюк, В.Е. Зубарев, А.М. Хорохоров.- М.: Машиностроение, 1986. - 432 с.
88. Новые оптические приборы: Каталог - справочник / Составители - А.М. Перцева, С.А. Шестов - М.: Дом оптики, 1988. - 32 с.
89. Цейслер П.П., Жариков И.И., Панов В.В. Газоанализатор для автоматического непрерывного определения концентрации газа. Техника безопасности, охрана труда и горноспасательное дело: Реферативный сборник. ЦНИЭИ Уголь. – М., 1972. - С. 5-8.
90. Riken Gas Indicators (Interferometers): Model 17, Model 18, Model 21, Model 28, Model 762. Riken Keiki Fine Instrument. CO LTD.Tokyo. - P. 8, 29 см. Япония.
91. Козубовский В.Р., Булыга А.А. Образцовый интерферометр для аттестации бинарных газовых смесей // Измерительная техника. – 1992. - N11. - С. 61-63.
92. А.с.800678 СССР, МКИ G01J 1/01. Оптические компенсаторы / В.В.Панов (СССР). - N2700786/18-25; Заявлено 25.12.78; Опубл.30.01.81, Бюл. N4 – 4 с.
93. А.с.826217 СССР, МКИ G01N 1/01. Интерферометрический газоанализатор / В.В. Панов, П.П. Цеймлер, И.И. Жариков (СССР) – N 2769317/ 18-25; Заявлено 22.05.79; Опубл. 30.04.81, Бюл. N16 – 8 с.
94. А.с. 1457570 СССР, МКИ G01N 21/45.

- Интерферометрический анализатор / В.Р. Козубовский, А.А.Булыга (СССР) - N 4251874/24-25; Заявлено 29.05.87; Оpubл. 8.10.88, ДСП - 4 с.
95. А.с.1275271 СССР, МКИ G01N 21/45. Интерферометрический газоанализатор / В.Р. Козубовский, А.В. Гомонай (СССР) - N3931571/24-25; Заявлено 28.05.85; Оpubл. 7.12.86. Бюл. N45 – 2 с.
96. А.с.1498193 СССР, МКИ G01N 21/45. Интерферометрический газоанализатор / В.Р. Козубовский, А.В. Гомонай (СССР) - N4332943/24-25; Заявлено 25.11.87; Оpubл. 1.04.89. ДСП - 4 с.
97. Козубовский В.Р. Фазовые методы в абсорбционной спектроскопии // Оптика и спектроскопия. - 1994. - Т.77, N2. - С. 210-217.
98. Жариков И.И., Панов В.В. Применение манометрического метода для поверки и градуировки интерферометров ИТР-1 // Вопросы химии и химической технологии. Сб. N65 - Харьков, Вища школа, 1981. - С. 110-112.
99. Разработка лазерного абсорбционного газоанализатора суммы углеводородов в отработавших газах автомобилей: Пояснительная записка / СКБ средств аналитической техники; Руководитель В.Р. Козубовский. - N ГР.80071938; Инв. N 03830000665. - Ужгород, 1982 - 22 с.

## **OPTICAL INSTRUMENTS OF GAS ANALYSIS FOR MONITORING OF ATMOSPHERIC POLLUTION (REVIEW)**

**V.R. Kozubovsky**

Uzhhorod National University, 14 Universitetskaya str.  
Uzhhorod, 88000, Ukraine

The application of optical gas analysis devices concerning problems of air pollution is considering. The main attention is paid to the absorption methods of analysis. It is shown, that application of new absorption methods of detection of stack and automobile exhaust gases, combustible and toxic gases, gives the new possibility in creation of multichannel, selective gas analyzers and lidar systems.

## **ОПТИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ ГАЗОВОГО АНАЛИЗА ДЛЯ КОНТРОЛЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА (ОБЗОР)**

**В.Р. Козубовський**

Научно-исследовательский институт средств аналитической техники  
Ужгородского национального университета  
88000, Ужгород, ул. Мукачевская, 25

В статье разработана классификация оптических приборов газового анализа, описаны различные типы газоанализаторов; определены основные тенденции развития абсорбционных приборов; указаны научно-технические проблемы, связанные с загрязнением атмосферного воздуха выбросами автотранспорта, тепловых электростанций, промышленными предприятиями; рассмотрены проблемы метрологического обеспечения приборов газового анализа.